

Univerzita Karlova
Přírodovědecká fakulta

Studijní program: Analytická chemie



Mgr. Monika Klusáčková

**Charakterizace a analytické využití pyridinoporfyrazinátu kobaltu
jako neplatinového mediátoru v elektrokatalýze vodíku**

**Characterization and Analytical Application
of Cobalt Pyridinoporpyrazinate as a Non-Platinum Mediator
in Hydrogen Electrocatalysis**

Disertační práce

Školitel: doc. RNDr. Karel Nesměrák, Ph.D.

Školitel-konzultant: Ing. Pavel Janda, CSc.

Praha, 2019

Předkládaná disertační práce shrnuje výsledky získané v letech 2011 až 2019 na Oddělení elektrochemických materiálů na Ústavu fyzikální chemie J. Heyrovského, Akademie věd České republiky, v.v.i. během mého doktorského studia na Katedře analytické chemie Přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy.

Tato disertační práce vznikla za finanční podpory Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy a projektů SVV Univerzity Karlovy.

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto disertační práci zpracovala samostatně a že jsem uvedla všechny použité informační zdroje a literaturu. Tato práce ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu.

V Praze, 3. 7. 2019

.....
Mgr. Monika Klusáčková

Abstrakt

Práce se zabývá elektrokatalytickými vlastnostmi pyridinoporfyrinátu kobaltu (CoTmtpa) jako neplatinového mediátoru v reakcích vylučování a oxidace vodíku s možností využití ve vodíkové energetice a v potenciometrické detekci vodíku. Bylo zjištěno, že odlišný mechanismus interakce CoTmtpa s různými elektrodovými substráty, vysoce orientovaným pyrolytickým grafitem (HOPG) a anelovaným zlatem (Au(111)), ovlivňuje jeho elektrokatalytické chování v reakcích vodíku. Řídícím dějem se ukázala být tvorba komplexu hydridového typu s vazbou na kobalt. V případě vylučování vodíku bylo maximum elektrokatalytické aktivity mediátoru dosaženo při $\text{pH} = 11,0$, kdy HOPG/CoTmtpa vykazovala snížení přepětí o 300 mV a téměř 60-násobné zvýšení proudových hustot ve srovnání s HOPG. Elektrokatalytická aktivita Au(111)/CoTmtpa vedla k dalšímu snížení přepětí vylučování vodíku o 175 mV ve srovnání s HOPG/CoTmtpa. Průběh voltametrického měření elektrochemické oxidace vodíku závisel na zdroji vodíku, který byl elektrochemicky generovaný nebo molekulární z tlakové lahve. V případě elektrochemicky generovaného vodíku bylo maximum aktivity na HOPG/CoTmtpa dosaženo při $\text{pH} = 2,1$ a na Au(111)/CoTmtpa bylo pozorováno další navýšení proudové hustoty o 50 % oproti HOPG/CoTmtpa při $\text{pH} = 4,3$. Při oxidaci vodíku z externího zdroje nevykazovala HOPG/CoTmtpa měřitelnou aktivitu, evidentně z důvodu nízké rychlosti tvorby komplexu hydridového typu. Naproti tomu na Au(111)/CoTmtpa bylo dosaženo proudové hustoty $0,055 \text{ mA cm}^{-2}$ při potenciálu $-0,25 \text{ V vs. SCE}$ a $\text{pH} = 4,3$. Na rozdíl od cyklické voltametrie, vykazovala HOPG/CoTmtpa elektroda v potenciometrickém režimu potenciálovou odezvu kolem 150 mV na přítomnost vodíku v roztoku ($\text{pH} = 4,3$) střídavě syceném argonem a vodíkem ($0,78 \text{ mmol dm}^{-3}$) v časovém intervalu 90 s. Zatímco na Au(111)/CoTmtpa byla za stejných podmínek potenciálová odezva 25 mV v intervalu do 190 s. Za důvod odlišného chování Au(111)CoTmtpa lze pokládat tvorbu sub-oxidů zlata, částečnou difúzi vodíku do objemu elektrody a synergií katalytických aktivit CoTmtpa a Au(111).

Abstract

This work reports on the cobalt pyridinoporphyrazinate (CoTmtpa) as a platinum-group metal-free catalyst for hydrogen evolution and oxidation reactions with the possibility of use in hydrogen energy and hydrogen potentiometric sensing. A different interaction of CoTmtpa with various electrode substrates, highly oriented pyrolytic graphite (HOPG) and annealed gold (Au(111)), affects its electrocatalytic behaviour in hydrogen reactions. The formation of a hydride-type complex with the bonding of hydrogen atoms to cobalt centre is supposed to be the rate-determining step. In the case of hydrogen evolution, the maximum catalytic activity of mediator was reached at pH = 11.0, when the HOPG/CoTmtpa showed overpotential decrease by 300 mV and an almost 60-fold increase of current densities compared to HOPG. The electrocatalytic activity of Au(111)/CoTmtpa resulted in a further decrease of overpotential by 175 mV in comparison with HOPG/Co(I)Tmtpa. The electrochemical oxidation of hydrogen was found to depend on hydrogen source which was electrochemically generated on-site or molecular hydrogen supplied from an external source. In the case of electrochemically generated hydrogen, the maximum activity of HOPG/CoTmtpa was reached at pH = 2.1 and an additional 50 % increase in current density at the Au(111)/CoTmtpa compared to HOPG/CoTmtpa at pH = 4.3. The HOPG/CoTmtpa did not exhibit measurable activity for the oxidation of hydrogen from an external source, apparently due to the slow kinetics of hydride complex formation. In contrast, at the Au(111)/CoTmtpa proceeded well with the current density 0.055 mA cm^{-2} at potential -0.25 V vs. SCE and pH = 4.3. Unlike cyclic voltammetry, the potentiometric measurement showed a significant response to hydrogen about 150 mV at the HOPG/CoTmtpa in solution (pH = 4.3) alternately saturated with argon and hydrogen ($0.78 \text{ mmol dm}^{-3}$) within time interval 90 s. At Au(111)/CoTmtpa the potential response of 25 mV was reached within 190 s. The different behaviour of Au(111)CoTmtpa can be attributed to the formation of gold sub-oxides, partial diffusion of hydrogen to the bulk of the electrode and the synergy of CoTmtpa and Au(111) catalytic activities.

Předmětová hesla: Elektroanalytická chemie, elektrokatalýza, vodík

Klíčová slova: reakce vylučování vodíku, reakce oxidace vodíku, potenciometrický sensor, pyridinoporfyriziny, vysoce orientovaný pyrolytický grafit, anelované zlato, cyklická voltametrie, mikroskopie atomárních sil, reflexní spektroeлектроchemie, Tafelova analýza

Subject words: Electroanalytical chemistry, electrocatalysis, hydrogen

Keywords: hydrogen evolution reaction, hydrogen oxidation reaction, potentiometric sensor, pyridinoporphyrizine, highly ordered pyrolytic graphite, annealed gold, cyclic voltammetry, atomic force microscopy, backscattering spectroscopy, Tafel analysis

Poděkování

Ráda bych poděkovala Ústavu fyzikální chemie J. Heyrovského, AV ČR, v.v.i. za poskytnutí zázemí k vypracování mé disertační práci, zejména pak Ing. Pavlu Jandovi, CSc. a RNDr. Haně Tarábkové, Ph.D. za nesmírný optimismus a samozřejmě za pomoc a čas, který mi při vypracování a sepisování práce věnovali. Mé poděkování patří také kolegům z laboratoře, zvláště pak Mgr. Magdě Zlámalové za všeobecnou podporu a přátelství.

Dále bych ráda poděkovala Katedře analytické chemie Přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovi za umožnění studia, především doc. RNDr. Karlu Nesměrákovi, Ph.D. za poskytnutí vedení mé práce a cenné rady při jejím sepisování.

Děkuji také Yu-Hong Tse (Department of Chemistry, York University, Toronto) za poskytnutý materiál, bez kterého by tato práce nebyla možná.

A stejně tak bych chtěla poděkovat celé své rodině a přátelům, kteří mě podporovali po celou dobu mého studia a nejvíce Františkovi, za všechno, co pro mě celou tu dobu dělá.

Obsah

Seznam zkratek a symbolů	9
1 ÚVOD	11
2 PŘEHLED A ROZBOR LITERATURY	13
2.1 Současný stav využívání energetických zdrojů	13
2.2 Vodíkové hospodářství	14
2.2.1 Vlastnosti vodíku	15
2.2.2 Využití vodíku	16
2.2.3 Výroba vodíku	19
2.2.4 Skladování vodíku	21
2.3 Vodíkové sensory	22
2.3.1 Technologie vodíkových sensorů	22
2.3.2 Elektrochemické sensory vodíku	24
2.4 Metalopyridinoporfyraziny jako mediátory redoxních reakcí	27
2.4.1 Struktura metalopyridinoporfyrazinů	27
2.4.2 Vlastnosti metalopyridinoporfyrazinů	28
2.4.3 Využití metalopyridinoporfyrazinů v elektrokatalýze	29
2.4.4 Metaloftalocyaniny v elektrokatalýze vodíku	30
3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	31
3.1 Použité chemikálie	31
3.2 Použité materiály	32
3.2.1 Úprava substrátu	32
3.2.2 Příprava tenkých filmů	33
3.3 Použité metody a přístroje	34
3.3.1 Mikrospektroelektrochemická nádoba	34
3.3.2 Elektrochemické metody	35
3.3.3 Spektroelektrochemie v reflexním módu	36
3.3.4 Mikroskopie atomárních sil	36
3.4 Zpracování naměřených dat	37
4 VÝSLEDKY A DISKUSE	38
4.1 Charakterizace průběhu depozice a připraveného filmu	38
4.1.1 Spektroelektrochemická charakterizace procesu depozice	38
4.1.2 Nanomorfologie deponovaného filmu	40
4.1.3 Analýza povrchu deponovaného filmu	43
4.1.4 Spektroskopická stabilita deponovaného filmu	45
4.1.5 Spektroelektrochemická charakterizace deponovaného filmu	46
4.1.6 Výběr depoziční techniky	48
4.2 Spontánní adsorpce pro katalytické a analytické využití	48
4.2.1 Optimalizace procesu spontánní adsorpce	48
4.2.2 Mechanismus spontánní adsorpce	50
4.2.3 Elektrochemická charakterizace deponovaného filmu	50
4.2.4 Vliv pH elektrolytu	51
4.2.5 Vliv substrátu	54
4.3 Elektrokatalytické vylučování vodíku	57
4.3.1 Vliv pH na elektrokatalytickou aktivitu HOPG/Co(I)Tmtppa	57
4.3.2 Mechanismus elektrokatalytického vylučování vodíku	64
4.3.3 Elektrokatalytická stabilita	68
4.3.4 Vliv substrátu	70

4.4	Elektrokatalytická oxidace elektrochemicky generovaného vodíku.....	72
4.4.1	Vliv potenciálu generování vodíku.....	73
4.4.2	Vliv doby generování vodíku	74
4.4.3	Vliv pH elektrolytu.....	75
4.4.4	Vliv rychlosti vkládání potenciálu.....	78
4.4.5	Mechanismus elektrokatalytické oxidace vodíku generovaného elektrochemicky	81
4.4.6	Elektrokatalytická stabilita	81
4.4.7	Vliv substrátu	82
4.5	Elektrokatalytická oxidace molekulárního (plynného) vodíku z externího zdroje	84
4.5.1	Vliv substrátu	85
4.5.2	Mechanismus elektrokatalytické oxidace molekulárního vodíku	86
4.5.3	Elektrokatalytická stabilita	87
4.6	Potenciometrická detekce vodíku	88
4.6.1	Vliv substrátu	90
4.6.2	Vliv pH.....	91
4.6.3	Koncentrační závislost	92
5	ZÁVĚR	95
	Přehled citované literatury	98
	SEZNAM PUBLIKACÍ A PROHLÁŠENÍ O SPOLUAUTORSTVÍ.....	113
	PREZENTACE A POSTERY	114
	DALŠÍ PUBLIKACE.....	116
	PŘÍLOHY	117

Seznam zkratk a symbolů

AFM	mikroskopie atomárních sil (z angl. atomic force microscopy)	
[Bmim][NTf ₂]	1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imid	
[Bmpy][NTf ₂]	1-butyl-1-methylpyrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imid	
<i>c</i>	molární koncentrace	[mol dm ⁻³]
CNT	uhlíkové nanotrubičky (z ang. carbon nanotubes)	
CoTmtppa	<i>N,N',N'',N'''</i> -tetramethyl-tetra-3,4-pyridinoporfyrazinát kobaltu	
Co(I)Tmtppa	redukována forma komplexu CoTmtppa	
Co(II)Tmtppa	oxidovaná forma komplexu CoTmtppa	
<i>E</i>	potenciál	[V]
ΔE	potenciálový rozdíl	[V]
<i>E_i</i>	počáteční potenciál	[V]
<i>E_f</i>	konečný potenciál	[V]
<i>E_{konst}</i>	konstantní potenciál	[V]
<i>E_p</i>	potenciál píku	[V]
<i>E_{p/2}</i>	potenciál v polovině výšky píku	[V]
<i>E_A</i>	potenciál anodického píku	[V]
<i>E_K</i>	potenciál katodického píku	[V]
EPR	elektronová paramagnetická rezonance (z ang. electron paramagnetic resonance)	
<i>F</i>	Faradayova konstanta (96 485 C mol ⁻¹)	[C mol ⁻¹]
<i>f_{rezonance}</i>	rezonanční frekvence	[Hz]
<i>q</i>	hustota náboje	[C]
H _{ad}	adsorbovaný vodík	
HER	reakce vylučování vodíku	
HOR	reakce oxidace vodíku	
HOPG	vysoce orientovaný pyrolytický grafit (z angl. highly ordered pyrolytic graphite)	
<i>ISAD</i>	rozdíl mezi trojrozměrným povrchem obrazu s jeho dvourozměrnou plochou (z ang. image surface area difference parameter)	[%]
<i>j</i>	proudová hustota	[A]
<i>k</i>	konstanta pružnosti	[N m ⁻¹]
<i>l</i>	tloušťka filmu	[nm]
<i>M</i>	molární hmotnost	[g mol ⁻¹]
M	kov	

MWNT	vícevrstvé uhlíkové nanotrubice (z ang. multiwall carbon nanotubes)	
n	počet vyměněných elektronů	
OCP	potenciál otevřeného obvodu (z ang. open circuit potential)	[V]
OER	reakce vylučování kyslíku	
ORR	reakce redukce kyslíku	
PANi	polyanilin (z ang. polyaniline)	
R	molární plynová konstanta ($8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)	$[\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}]$
RHE	reversibilní vodíková elektroda	
RMS	střední kvadratická odchylka vzdálenosti měřených bodů od střední roviny povrchu (z ang. root mean square)	[nm]
SCE	nasycená kalomelová elektroda	
t	čas	[s]
T	termodynamická teplota	[K]
v	rychlost vkládání potenciálu	$[\text{V s}^{-1}]$
XPS	rentgenová fotoelektronová emisní analýza (z ang. x-ray photoelectron spectroscopy)	
YSZ	zirkon stabilizovaný oxidem yttria (z ang. yttria-stabilized zirconia)	
μ	přepětí <i>nebo</i> účinnost	[V] [%]
μ_{25}	přepětí při zvolené proudové hustotě $25 \text{ } \mu\text{A cm}^{-2}$	[V]
μ_{50}	přepětí při zvolené proudové hustotě $50 \text{ } \mu\text{A cm}^{-2}$	[V]

1 Úvod

Vodík se dostává do popředí zájmu jako alternativa energetického zdroje v důsledku rostoucích nároků na energie, současně klesajících zásob dosud využívaných fosilních zdrojů a snaze čerpat energii z obnovitelných zdrojů bez navyšování uhlíkových emisí. Vodík z tohoto pohledu představuje snadno využitelný, recyklovatelný nosič energie s vysokou hustotou energie na jednotku hmotnosti a minimálním dopadem na životní prostředí, neboť jediným produktem jeho oxidace je voda. Za předpokladu, že je získáván za pomoci obnovitelných zdrojů (např. solární energie), představuje i medium vhodné pro ukládání energie. Existují však vlastnosti vodíku, které vytvářejí specifické požadavky na infrastrukturu vodíkové energetiky: snadná difúze a rozpouštění v různých materiálech, vytváření výbušné směsi se vzduchem v širokém rozsahu koncentrací a nejistitelnost lidskými smysly zvyšují požadavky na sensory schopné spolehlivě upozornit na případný únik vodíku během skladování, přepravy a manipulace. Proto detekce vodíku představuje vysokou prioritu ve všech aspektech vodíkové energetiky a je základní podmínkou jeho rozsáhlého využívání v praxi. V tomto směru potenciometrická detekce představuje jednu ze slibných nízkonákladových metod. Druhým požadavkem vodíkové energetiky je přenosová soustava a distribuce. Vysoké požadavky na tuto infrastrukturu naznačují schůdnější řešení vodíkové energetiky, tj. transformaci chemické energie vodíku na elektrickou, jejíž infrastruktura je již vytvořena. Proto vývoj nízkoteplotního vodíkového palivového článku pracujícího s atmosférickým kyslíkem a levným katalyzátorem neobsahujícím platinové nebo vzácné kovy je rovněž vysokou prioritou vodíkové energetiky.

Rozvoj vodíkové ekonomiky (elektrolyzéry, palivové články, elektrochemické sensory) přispívá současně i k rozvoji elektroanalytických a elektrokatalytických metod, zejména při hledání nových elektrodových materiálů využitelných jako katalyzátory pro vylučování a oxidaci vodíku. Snahou je vyvinout katalyzátory z nejlépe dostupných materiálů. Vývoj nových katalyzátorů je tedy nedílnou součástí moderní elektroanalytické chemie, kde jednotlivé elektroanalytické metody nacházejí uplatnění nejen při detekci a stanovení vodíku v elektrochemických senzorech, ale při studiu elektrokatalytických reakcí vodíku obecně. Ty zahrnují vylučování a oxidaci vodíku pro praktické využití v elektrolyzerech a palivových článcích, které by mohly nahradit i současné elektrárenské

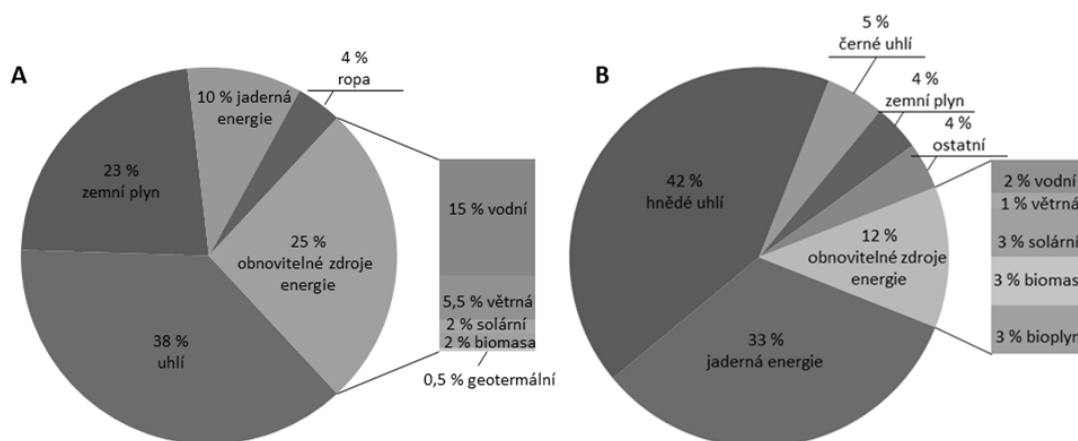
systemy.

Cílem předkládané disertační práce je charakterizace elektrokatalytických vlastností molekulárního komplexu na bázi tetramethylovaného pyridinoporfyrizinátu kobaltu jako neplatinového mediátoru v elektrokatalytických reakcích vylučování a oxidace vodíku. První část práce je zaměřena na výběr vhodné metody depozice mediátoru, optimalizaci podmínek procesu depozice a charakterizaci vytvořeného filmu. Důležitými kritérii jsou homogenita výsledného filmu, jeho stabilita, reprodukovatelnost a náročnost přípravy. Hlavní část práce je věnována elektrokatalytickému vylučování a oxidaci vodíku s cílem objasnit mechanismus katalyzovaných reakcí, vliv substrátu a pH elektrolytu na elektrokatalytické chování mediátorového komplexu a posoudit elektrokatalytickou stabilitu filmu. Práce se dále zabývá možností využití elektrody s deponovaným pyridinoporfyrizinátovým filmem k potenciometrické detekci vodíku.

2 Přehled a rozbor literatury

2.1 Současný stav využívání energetických zdrojů

Většina (75 %) světové produkce energie (obr. 2.1A) je založena na neobnovitelných zdrojích, kterou tvoří z 65 % fosilní paliva a 10 % jaderná energie. Zbylých 25 % pokrývá energie z obnovitelných zdrojů [1, 2]. Naproti tomu v České republice (obr. 2.1B) pochází dokonce 88 % vyprodukované energie z neobnovitelných zdrojů zejména z hnědého uhlí, zatímco na obnovitelné zdroje připadá pouhých 12 % [3].



Obr. 2.1 Schématické znázornění procentuálního rozložení výroby elektrické energie podle zdrojů primární energie za rok 2017 ve světě [1, 2] (A) a v České republice [3] (B).

Jedním z nejzávažnějších problémů spojených s využíváním fosilních zdrojů je znečišťování životního prostředí (především emise oxidu uhličitého a oxidu siřičitého) s negativním dopadem na lidské zdraví a globální klimatické změny. V dnešní době sice roste zájem o využívání zemního plynu, který má oproti ropě a uhlí nižší emise znečišťujících látek a vyšší účinnost spalování, avšak z důvodu stále rostoucí životní úrovně a nárůstu populace se předpokládá, že jeho zásoby vydrží 160 let, zásoby ropy 80 let a zásoby uhlí 400 let [4]. Další nevýhodou je špatná dostupnost a nerovnoměrné rozložení zbývajících ložisek fosilních paliv. Významným současným zdrojem energie jsou také jaderné elektrárny, které sice nezvyšují emisi skleníkových plynů [5], přesto

vyžadují bezpečné uskladnění vyhořelého jaderného odpadu po mnoho tisíc let.

Neustálý růst cen, ekologické nároky a nedostatek fosilních zdrojů vede průmysl k vývoji alternativních paliv (bioetanol, bionafta, estery rostlinných olejů a další) a k získávání energie z obnovitelných zdrojů (vodní, větrné a solární elektrárny). Kromě nízké účinnosti, však jejich hlavní nevýhoda spočívá v nestabilitě dodávky energie, která závisí na aktuálních klimatických podmínkách a v dosud nevyřešeném problému skladování energie. Problémem spojeným s využitím vodní a větrné energie je navíc přenos energie na velké vzdálenosti z klimaticky vhodných lokalit, což přináší ztráty [4], které se v současné době odhadují asi na 10 % celkové výroby elektřiny [6].

2.2 Vodíkové hospodářství

Z předchozího oddílu 2.1 vyplývá, že je nutné hledat palivo nejlépe z obnovitelného zdroje s co nejmenším negativním dopadem na životní prostředí a zaměřit se na rozvoj infrastruktury flexibilního skladování energie z obnovitelných zdrojů v reakci na aktuální požadavky [7]. Proto je v současnosti mnoho úsilí věnováno transformaci stávajícího energetického systému přechodem na nové technologie využívající zdroje s vysokou hustotou energie vazby [8, 9]. Vodík se jeví jako slibná alternativa. Disponuje vyšší hustotou energie na jednotku hmotnosti než fosilní paliva (více než dvojnásobnou), jeho spalování nezvyšuje uhlíkové emise a jediným vedlejším produktem výroby energie je voda, která se vrací zpět do systému a reprezentuje tak obnovitelný zdroj [10, 11].

Předpokládá se, že vodíkové hospodářství založené na obnovitelných zdrojích energie přinese v roce 2050 konec uhlíkové energetiky a v roce 2080 bude 90 % vyrobené energie pocházet z vodíku [12]. Aby bylo možné v praxi dosáhnout těchto cílů, je nutné výzkum zaměřit především na rozvoj účinných, bezpečných a cenově přijatelných technologií pro získávání vodíku převážně z obnovitelných zdrojů energie, jeho transport a skladování [5, 13].

2.2.1 Vlastnosti vodíku

Vodík jako chemický prvek je nejrozšířenějším prvkem v celém vesmíru. Elementární vodík se na Zemi přirozeně nevyskytuje, tvoří však sloučeniny s většinou prvků periodické tabulky. Společně s uhlíkem, kyslíkem, dusíkem, vápníkem a fosforem patří mezi tzv. biogenní prvky, které tvoří základní stavební kameny všech živých organismů. Na Zemi se nejčastěji vyskytuje ve spojení s kyslíkem, takže největší množství vodíku je vázáno ve formě vody. Z tohoto pohledu je vodík pro život nepostradatelný [14].

Vodík je bezbarvý plyn, lehčí než vzduch, bez chuti a zápachu. Je vysoce hořlavý, ve směsi se vzduchem má široké koncentrační okno výbušnosti (4–75 % obj.) ve srovnání s ostatními palivy (benzín 1,4–7,6 % obj., propan 2,1–10,1 % obj.) [15–17]. Za normální teploty je stabilní a slučuje se pouze s halogeny. Je velmi málo rozpustný ve vodě ($0,78 \text{ mmol dm}^{-3}$) [18], zato díky svému malému poloměru se snadno rozpouští v některých kovech [19].

Existují různé formy vodíku: molekulární vodík (H_2) složený ze dvou protonů a dvou elektronů, který je díky neutrálnímu náboji stabilní a tedy nejběžnější formou vodíku. Vyskytuje se v sopečných plynech, zemním plynu, plynném obalu hvězd a v malém množství ve vyšších vrstvách zemské atmosféry, ze které postupně vyprchává díky své mimořádně nízké hmotnosti. Naproti tomu atomární vodík ($\text{H}\cdot$), který je také nazýván vodík ve stavu zrodu, se skládá z jednoho protonu a jednoho nepárového elektronu, který se snaží okamžitě spojit s dalším elektronem, a proto se vyskytuje velmi zřídka. Jedná se o volný radikál, který je velmi reaktivní i při nízkých teplotách a má silné redukční vlastnosti [20]. Pokud atom vodíku ztratí elektron, stává se z něho proton (H^+). Naproti tomu atom vodíku, který má navíc elektron je hydridový aniont (H^-).

Vodík v plynném stavu za standardních podmínek má velmi nízkou hustotu ($0,0899 \text{ kg m}^{-3}$) a s tím souvisí i velmi nízká výhřevnost na jednotku objemu (11 MJ m^{-3}) ve srovnání s ostatními palivy (zkapalněný ropný plyn 91 MJ m^{-3} , benzín 34800 MJ m^{-3} , nafta 36160 MJ m^{-3}). Naproti tomu stlačený (70 MPa) nebo zkapalněný vodík má hustotu 39 kg m^{-3} a 71 kg m^{-3} , čímž vzroste i jeho výhřevnost na 4600 MJ m^{-3} a 8564 MJ m^{-3} . Proto se vodík skladuje ve stlačeném nebo kapalném stavu. Zkapalnění vodíku však

vyžaduje teploty pod $-239,96\text{ }^{\circ}\text{C}$, což je energeticky a finančně náročné [21, 22]. Na druhou stranu má nesrovnatelně nejvyšší hustotu energie na jednotku hmotnosti ($120\text{--}140\text{ MJ kg}^{-1}$) ze všech uvažovaných paliv (např.: zkapalněný ropný plyn 46 MJ kg^{-1} a benzín 43 MJ kg^{-1}) [23].

2.2.2 Využití vodíku

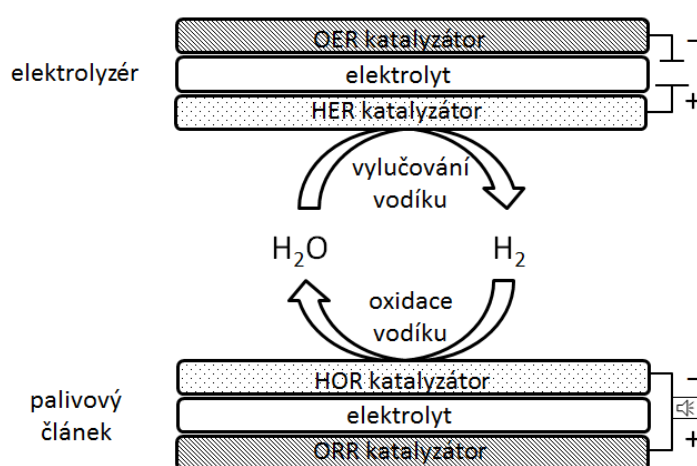
Jeho fyzikálně-chemické vlastnosti z něj dělají vhodného kandidáta pro aplikace nejen na poli energetiky k výrobě elektřiny a tepla, ale i v dopravě pro pohon automobilů a dokonce i v přenosných elektronických zařízeních, jako jsou mobilní telefony a nabíjecí/vybíjecí elektrolytické články s vysokou hustotou energie [21, 24, 25].

V posledních letech se stal vodík velmi populární z mnoha důvodů: lze ho vyrábět z řady surovin s využitím energie z obnovitelných zdrojů [26], je použitelný ve spalovacích motorech i palivových článcích [27] a lze ho začlenit do stávající infrastruktury zemního plynu s minimálními úpravami [4]. Se současným úsilím omezit globální emise CO_2 je velká pozornost zaměřena především na dopravu, která je závislá na fosilních palivech. Evropská unie se zavázala, že v roce 2020 by 2 % z celkového počtu vozidel měla být poháněna vodíkem a v roce 2040 by dokonce tento počet měl vzrůst až na jednu třetinu [28]. Spalovací motory, které jsou předmětem intenzivního výzkumu předních světových výrobců automobilů [7], mohou být poháněny čistým vodíkem nebo vodíkem smíšeným se zemním plynem [20]. Vodík hoří velmi rychle a jeho plamen je v důsledku vysoké výhřevnosti stabilní i při velmi chudé palivové směsi, což lze využít pro omezení emisí oxidů dusíku. Nevýhodou spalování vodíku je malá objemová výhřevnost směsi daná nízkou hustotou vodíku [7], nižší účinnost a vyšší technologická náročnost spalovacích motorů.

Alternativou spalovacích motorů je elektrický pohon využívající vodíkové palivové články, které jsou v konverzi energie třikrát účinnější než spalovací motory poháněné benzinem [20] a jsou navíc šetrné k životnímu prostředí [29]. Palivové články, které při elektrochemické reakci přeměňují chemickou energii kontinuálně přiváděného vodíku s kyslíkem na elektrickou energii, dosahují v laboratorních podmínkách vysokých účinností až 60 %. Reálná účinnost se však pohybuje v rozmezí 35–50 % dle zatížení a

typu palivového článku. Vysoká účinnost je dána zejména přímou přeměnou energie, nikoliv přes mezistupně (tepelnou a mechanickou) jako u spalovacích motorů [7].

Další výhodou vodíku je možnost jeho využití mimo paliva i k akumulaci elektrické energie. Přebytečnou elektrickou energii lze v době nízkého odběru využít k výrobě vodíku, který lze naopak v případě vyšší spotřeby energie zpětně převést na elektrickou energii a teplo [14]. V této souvislosti jsou elektrolyzéry zařízení vyrábějící vodík, ze kterého palivové články vyrábějí elektrickou energii. Schéma vodíkového cyklu je znázorněno na obr. 2.2 [6, 12, 30].



Obr. 2.2 Schématické znázornění vodíkového cyklu v rámci vodíkového hospodářství (OER – reakce vylučování kyslíku, HER - reakce vylučování vodíku, HOR - reakce oxidace vodíku, ORR - reakce redukce kyslíku).

Elektrokatalytické vylučování vodíku (HER, z angl. hydrogen evolution reaction) a oxidace vodíku (HOR, z angl. hydrogen oxidation reaction) jsou reakce stěžejní pro skladování a přeměnu energie z obnovitelných zdrojů. V kyselém prostředí je HER popsána jako redukce hydroxoniových iontů (2.1), zatímco v zásaditém prostředí jako redukce vody (2.2).



Jedná se o vícestupňové procesy probíhající na povrchu elektrody (M) a zahrnující přenos dvou elektronů [31]. Obecný mechanismus je popsán rovnicemi (2.3) až (2.7). První krok procesu vylučování vodíku je Volmerova reakce zahrnující adsorpci protonů na aktivním místě elektrody. V kyselých elektrolytech je zdrojem protonu hydroxoniový kation (rovnice 2.3), v alkalických roztocích molekula vody (rovnice 2.4).



Poté následuje buď chemická desorpce rekombinací dvou adsorbovaných vodíkových meziproduktů (MH_{ad}), známých jako Tafelova reakce, probíhající nezávisle na pH prostředí mechanismem podle rovnice



nebo elektrochemická desorpce tzv. Heyrovského reakce, při které je přenos druhého elektronu na adsorbovaný atom vodíku spojen s přenosem dalšího protonu z roztoku za vzniku molekuly vodíku podle rovnice (2.6) nebo (2.7) v závislosti na pH prostředí [32, 33].



Opačný proces je označován jako oxidace vodíku, kde jednotlivé elementární kroky procesu jsou popsány pomocí stejných rovnic jako v případě vylučování vodíku, ale v opačném směru.

2.2.3 Výroba vodíku

Vodík není klasickým palivem, které by bylo možné levně a efektivně vytěžit, ale lze ho získat z řady surovin (neobnovitelných i obnovitelných) různými procesy. Existuje asi 90 výrobních cest, které lze rozdělit do čtyř kategorií [34]: biologické [35, 36]; chemické, elektrochemické (elektrolýza vody [26], fotoelektrochemická elektrolýza [37], elektrolýza H_2S [38]) a termální technologie a jejich kombinace [39]. Několik výrobních procesů jako vysokoteplotní parní elektrolýza, solární termochemické štěpení vody a biologické výroby vodíku z biomasy zůstávají prozatím předmětem vědeckých studií [25].

V celosvětové produkci vodíku (asi 123–178 tisíc tun denně) [25, 40] převládá výroba z fosilních zdrojů (96 %) jako nejekonomičtější varianta. Hlavní výrobní proces je parní reformace zemního plynu (49 %), dále parciální oxidace ropných frakcí (29 %) a zplyňování uhlí (18 %) [12]. Tyto technologie představují vysoce vyvinuté techniky produkce vodíku [11], ale velkou měrou zatěžují životní prostředí [34]. Nejekologičtější varianta připadá na elektrolýzu vody, která zaujímá pouhé 4 % výroby vodíku [25, 27, 40]. Elektrolýzou vody vzniká vysoce čistý vodík [26, 41], nicméně ve srovnání s produkcí ze zemního plynu je tento proces asi šestkrát dražší [42], což představuje pravděpodobně jednu z bariér v rozvoji vodíkového hospodářství jako energetického systému [25].

Způsob výroby vodíku ovlivňuje jeho čistotu. Nejběžnějšími nečistotami jsou příměsi vzácných plynů, vodní pára, kyslík, oxidy dusíku a uhlíku a uhlovodíky. V praxi se nejčastěji používá čištění pomocí molekulových sít a vymrazování [41, 43].

V tabulce 2.1 jsou shrnuty různé technologie výroby vodíku spolu s použitou vstupní surovinou, zdrojem energie, dosaženou účinností a cenou vodíku. Dále jsou shrnuty výhody a nevýhody dané technologie.

Vývoj nových technologických procesů je zaměřen především na snížení nákladů a zároveň na minimalizaci negativního dopadu na životní prostředí [44]. Pozornost společnosti se postupně obrací k energetické soběstačnosti založené na decentralizovaném systému výroby elektrické energie z lokálních obnovitelných zdrojů energie, což by nadále přispělo ke snížení nákladů na ekologickou výrobu vodíku [45].

Tab 2.1 Porovnání různých technologických procesů výroby vodíku z hlediska vstupních surovin, energetického zdroje, účinnosti (μ), výrobní cen za 1 kg vodíku v dolarech, výhod a nevýhod [11, 14, 44].

technologie	surovina	zdroj energie	μ (%)	cena (\$)	výhody	nevýhody
parní reformace	zemní plyn	fosilní paliva	74–85	2,1–2,3	nejmodernější technologie stávající infrastruktura	fosilní paliva oxid uhličitý
parciální oxidace	zemní plyn		60–75	-		
zplyňování uhlí	uhlí		60	1,3–1,6		
zplyňování biomasy	dřevní biomasa	pára	-	1,8–2,1	bez oxidu uhličitého levná surovina	dehet sezónní dostupnost
pyrolýza biomasy			35–50	1,3–2,2		
biofotolýza	voda, řasy	slunce	10	1,4–2,1	spotřeba oxidu uhličitého kyslík jako jediný vedlejší produkt provoz za mírných podmínek	sluneční světlo výtěžky objem reaktoru citlivost na kyslík náklady
fermentace za nepřítomnosti světla	organická biomasa	-	60–80	2,6	bez oxidu uhličitého jednoduchý bez světla recyklace odpadů bez omezení kyslíku	výtěžky objem reaktoru nízká účinnost recyklace
fotofermentace	organická biomasa	slunce	0,1	2,8	bez oxidu uhličitého recyklace odpadů recyklace odpadů a odpadní vody	sluneční světlo výtěžky účinnost objem reaktoru citlivost na kyslík
nízкотеплотní elektrolýza	voda	slunce	40–60	5,8–23,3	bez emisí zavedená technologie stávající infrastruktura levná surovina	nízká celková efektivita náklady
		vítr		5,9–6,0	kyslík jako jediný vedlejší produkt integrace skladování	
vysokotеплотní elektrolýza	voda	slunce	20–45	5,1–10,5	bez emisí levná surovina kyslík jako jediný vedlejší produkt	prvky toxicity koroze náklady
		jádro		2,2–2,6		
fotoelektrolýza	voda	slunce	0,06	10,4	bez emisí levná surovina kyslík jako jediný vedlejší produkt	sluneční světlo účinnost neefektivní

2.2.4 Skladování vodíku

Bezpečný systém skladování vodíku je jedním z hlavních požadavků při rozvoji vodíkového hospodářství, neboť ukládání energie do vodíku představuje efektivní, ekonomický a ekologický způsob dlouhodobého skladování přebytečné energie [10, 46]. Skladování vodíku je do značné míry komplikováno jeho vlastnostmi, zejména vysokou difuzivitou, výbušností v širokém rozmezí koncentrací a extrémně nízkou hustotou energie na jednotku objemu plynného vodíku, která je téměř desetkrát nižší než u tradičních paliv při atmosférických podmínkách [47].

Vodík může být skladován ve formě stlačeného plynu, kryogenní kapaliny nebo v pevné formě kombinací s různými materiály [47]. V tlakových a kryogenních nádobách je možné přímé skladování vodíku. Kvůli nízké teplotě varu a nízké hustotě vodíku v plynném stavu za atmosférického tlaku se jedná o energeticky náročné procesy [48], které vyžadují objemné nádrže s dostatečnou izolací vnitřního obsahu, aby se zamezilo úniku a vypařování. Tyto systémy navíc představují nižší míru bezpečnosti [21].

Bezpečnější a efektivnější technologie využívají schopnosti vodíku reverzibilně se ukládat do různých kovů (Mg, Ca, Li, Na, Al), slitin a nanoporézních materiálů. Ukládání vodíku do pevné fáze může být založeno na chemické sorpci vodíku do jednoduchých či komplexních hydridů, nebo na adsorpci molekulárního vodíku na materiály s velkým povrchem [49]. Tímto způsobem je možné uskladnit velké množství vodíku, který se tak stává součástí chemické struktury kovů. Nevýhodou je velká hmotnost sorbentu, vysoké teploty nutné k desorpci vodíku a vysoké nároky na čistotu materiálů, které musí vodík opakovaně a kontrolovaným způsobem desorbovat za přijatelných podmínek tlaku a teploty [49]. Velká množství vodíku je také možné ukládat do chemických sloučenin (např. amoniak) [50] nebo různých nanostruktur uhlíku (uhlíkové nanotrubičky, metalo-organické struktury) a zeolitů [47].

2.3 Vodíkové sensory

Vlastnosti vodíku jako snadná difúze a rozpouštění v různých materiálech, vytváření výbušné směsi se vzduchem v širokém rozsahu koncentrací a nejistitelnost lidskými smysly zvyšují požadavky na sensory schopné spolehlivě upozornit na případný únik vodíku během skladování, přepravy a manipulace [16, 51]. Včasná a citlivá detekce vodíku představuje určitou míru bezpečnosti, která je základní podmínkou jeho zavedení a využívání v praxi.

Vodíkové sensory se dnes běžně používají při výrobě vodíku, při syntéze amoniaku a metanolu, hydrataci uhlovodíků, odsíření ropných produktů, tavení hliníku, svařování a galvanickém pokovování, dále v jaderných elektrárnách, v uhelných dolech, v letectví a v kosmických aplikacích [16, 52]. Rovněž rozvoj vodíkové infrastruktury (výroba, přeprava, skladování, čerpací stanice) [16, 53] přinesl zvýšený zájem o levné, přenosné a spolehlivé sensory s rychlou odezvou v širokém rozsahu koncentrací a s minimální údržbou [24, 54, 55]. Citlivé a odolné senzory jsou rovněž nezbytné ve vodíkových spalovacích motorech a dopravních prostředcích využívající palivové články [51] pro udržení optimálního poměru vodíku a kyslíku [56]. Vodíkové sensory našly uplatnění i v biomedicínských aplikacích. Vodík přítomný v dechu se jeví jako slibný biomarker v neinvazivní diagnostice různých onemocnění od nesnášenlivosti laktózy, fruktózové malabsorpce, fibromyalgie, diabetické gastroparézy až po neonatální nekrotizující enterokolitidu [52, 57].

2.3.1 Technologie vodíkových sensorů

Vodíkové sensory jsou založeny na různých technologiích: tepelné vodivosti [58], katalytickém spalování [59], akustické a optické detekci [60–63], měření odporu [64, 65] a elektrochemickém principu [17, 66–69]. Výhody a nevýhody různých technologií jsou shrnuty v tabulce 2.2.

Tab 2.2 Výhody a nevýhody různých typů vodíkových senzorů z hlediska technologie [16, 59].

typ sensoru	výhody	nevýhody
katalytický	robustnost stabilita životnost široký rozsah provozních teplot nízká závislost na vlhkosti přesnost	selektivita vyžaduje přítomnost kyslíku dlouhá doba odezvy citlivost na kolísání teploty vyšší spotřeba energie vyšší limit detekce otrava sloučeninami síry, fosforu a křemíku cena
založený na měření tepelné vodivosti	velmi široký rozsah měřitelnosti robustnost nevyžaduje kyslík stabilita odolnost proti otravě jednoduchá konstrukce cena doba odezvy	limit detekce selektivita závislost na teplotě
elektrochemický	citlivost nízká spotřeba energie odolnost proti otravě	teplotní rozsah závisí na elektrolytu životnost pravidelná kalibrace selektivita křížová citlivost
optický	monitorování v širokém prostoru nevyžaduje přítomnost kyslíku	interference od okolního světla drift vlivem stárnutí otrava oxidem siřičitým, sulfanem
založený na měření odporu	vysoká citlivost rychlá odezva životnost široký rozsah provozních teplot nízká spotřeba energie velmi široký rozsah měřitelnosti cena	selektivita závislost na vlhkosti a teplotě vysoká provozní teplota kontaminace citlivé na stárnutí a paměťové efekty otrava oxidem siřičitým, sulfanem křížová citlivost
akustický	velmi vysoká citlivost velmi široký rozsah detekce pokojová teplota provoz i bez kyslíku rychlá odezva nízká spotřeba energie stabilita	závislost na vlhkosti a teplotě nestabilita při vyšší teplotě znalost akustických vlastností materiálů velké množství elektroniky

Nejběžnějšími typy komerčně dostupných senzorů jsou senzory založené na katalytickém a elektrochemickém principu, tepelné vodivosti a polovodičové senzory oxidu kovů [59]. Elektrochemické a polovodičové senzory oxidů kovů jsou upřednostňovány při měření nízkých koncentrací vodíku (nebezpečí úniku) z důvodu přijatelné selektivity. Zatímco při měření vysokých koncentrací vodíku (palivové články, spalovací motory) se používají robustní katalytické senzory a senzory založené na měření tepelné vodivosti s nízkou selektivitou [16].

Paladium a platina jsou široce používanými materiály pro vodíkové senzory z důvodu vysoké reaktivity, chemické inertnosti a schopnosti reverzibilně absorbovat vodík [70]. Pro plné využití jejich katalytické aktivity a omezení spotřeby materiálu jsou často deponovány na různých uhlíkatých nanomateriálech (nanovlákná, nanotrubičky) ve formě nanočástic s velkým povrchem [71, 72]. Dalšími významnými materiály jsou polovodivé oxidy kovů (oxid cíničitý, oxid wolframový, oxid zinečnatý, oxid nikelnatý, oxid niobičný a další) a jejich kompozity. Tyto materiály vykazují vysokou vodivost, velmi dlouhou životnost a chemickou stabilitu, jednoduché použití, nízké náklady, vysokou citlivost a laditelnou strukturu [73]. Nevýhodou je nedostatek selektivity, která je často dosahována dopováním různými kovy, jako jsou např. platina a paladium [74], kobalt a molybden [73]. Další možností je změna morfologie (nanodráty, nanotyče, nanočástice, nanotrubice a nanopásky) [75], která kromě selektivity zlepšuje citlivost i stabilitu. Nedávno byly publikovány selektivní vodíkové senzory založené na Ag/Ag₂O-SnO₂ [76] a Pd-SnO₂ [77] kompozitech, které nebyly aktivní k redukčním plynům jako oxid uhelnatý a methan.

2.3.2 Elektrochemické senzory vodíku

Elektrochemické senzory využívají při nízkých teplotách kapalné (kyselina sírová, kyselina fosforečná, hydroxid sodný), polymerní (Nafion [68], polyvinylalkohol [78], polybenzimidazol [79]) nebo pevné elektrolyty (hydrogenfosforečnan zirkoničitý [80], kyselina antimoničitá [81]) s vysokou vodivostí. Použití pevného elektrolytu umožňuje miniaturizaci a odstraňuje problémy s vypařováním a korozí, které se mohou vyskytnout v případě kapalných elektrolytů. Při vysokých teplotách se používají keramické materiály, jako je zirkon stabilizovaný oxidem yttria (YSZ) [82]. Vyšší provozní teplota zlepšuje

rychlost odezvy a selektivitu plynů, nicméně zvyšuje i spotřebu energie [83]. Elektrochemické senzory vykazují křížovou citlivost na různé plyny (oxid uhličitý, oxidy dusíku, různé uhlovodíky), která lze eliminovat výběrem vhodné membrány (velikost pórů, tloušťka) [84] a nebo použitím iontových kapalin [85, 86], které navíc zlepšují citlivost i dobu odezvy.

Elektrochemické senzory vodíku jsou založené na potenciometrickém, ampérometrickém a vodivostním principu měření. Porovnání elektrochemických sensorů na vodík vyvinutých v letech 2014 až 2019 z hlediska materiálu citlivé vrstvy, použitého elektrolytu, provozní teploty, měřicího rozsahu koncentrací, doby odezvy a doby regenerace je uvedeno v tabulce 2.3. Ampérometrické senzory pracují při konstantním aplikovaném napětí a měří proud, který je generovaný redoxní reakcí plynu na povrchu elektrody. Jsou citlivější, selektivnější a komerčně dostupnější [87]. Naproti tomu potenciometrické senzory měří změnu rovnovážného napětí za bezproudového stavu vyvolanou změnou koncentrace plynu [17]. Odezva potenciometrického sensoru vykazuje logaritmickou závislost na koncentraci vodíku, což může mít za následek nižší přesnost při vysokých koncentracích ve srovnání s lineární odezvou ampérometrických sensorů. Na rozdíl od ampérometrických sensorů je měřený signál z potenciometrického sensoru téměř nezávislý na velikosti a geometrii sensoru, což je výhoda z hlediska miniaturizace [88]. Vodivostní senzory jsou založené na změně elektrické vodivosti (nebo odporu) citlivé vrstvy, která reaguje s plynem. Vodivostní senzory obvykle mají delší dobu odezvy a vyžadující vyšší provozní teplotu než ampérometrické nebo potenciometrické senzory [16].

I když je komerčně k dispozici mnoho různých typů vodíkových sensorů, neustále probíhá řada výzkumů směřující k optimalizaci detekce vodíku v rozvíjejícím se vodíkovém hospodářství. Jedním z hlavních cílů je zvyšování rozsahu detekce, spolehlivosti, rychlosti odezvy, zlepšení selektivity a vývoj nových materiálů pro elektrolyty [16].

Tab 2.3 Porovnání elektrochemických sensorů vodíku z hlediska materiálu citlivé vrstvy, použitého elektrolytu, provozní teploty (T), měřicího rozsahu koncentrací vodíku (c_{H_2}), doby odezvy (t_o) a doby regenerace (t_r).

typ sensoru	materiál/elektrolyt	T (°C)	c_{H_2} (ppm)	t_o/t_r (s)	literatura
potenciometrický	Pt-WO _x /SiC	300	4–100 %	18/120	[89]
	Pt/Nafion	25	2 %	1–15/180	[24]
	SnO ₂ /Zr _{0.82} Y _{0.18} O _{1.9}	550	10–2200	–	[90]
	ZnWO ₄ /YSZ	600	5000–30000	60/20–60	[91]
	MnWO ₄ /YSZ	500	80–960	95/160	[92]
	CdWO ₄ /YSZ	500	5000–30000	35/90	[93]
ampérometrický	Pt-MWNT/H ₂ SO ₄	25	5–1000	180/300	[94]
	Pt/[Bmpy][NTf ₂]	22	500–12500	–	[85]
	Pt/[Bmim][NTf ₂]				
	Pt-PANi/Nafion	25	10–10000	100–250/300	[95]
	ZrO ₂ -Y ₂ O ₃	450	0–60000	100/–	[96]
	Pd/Nafion	25	10000–50000	20/30–60	[97]
	La _{0.9} Sr _{0.1} YO _{3-δ}	500–600	1000–33000	300/480	[98]
vodivostní	SnO ₂	25	150–1000	192/95	[99]
	Co-SnO ₂	250	2000–10000	3/15	[73]
	ZnO-SnO ₂	150	3000–10000	60/75	[100]
	Au-SnO ₂	250	1–1000	1/3	[101]
	Pd-grafen	–	100–1000	25/175	[72]
	Pd-CNT	25	2–1000	–/240–600	[102]

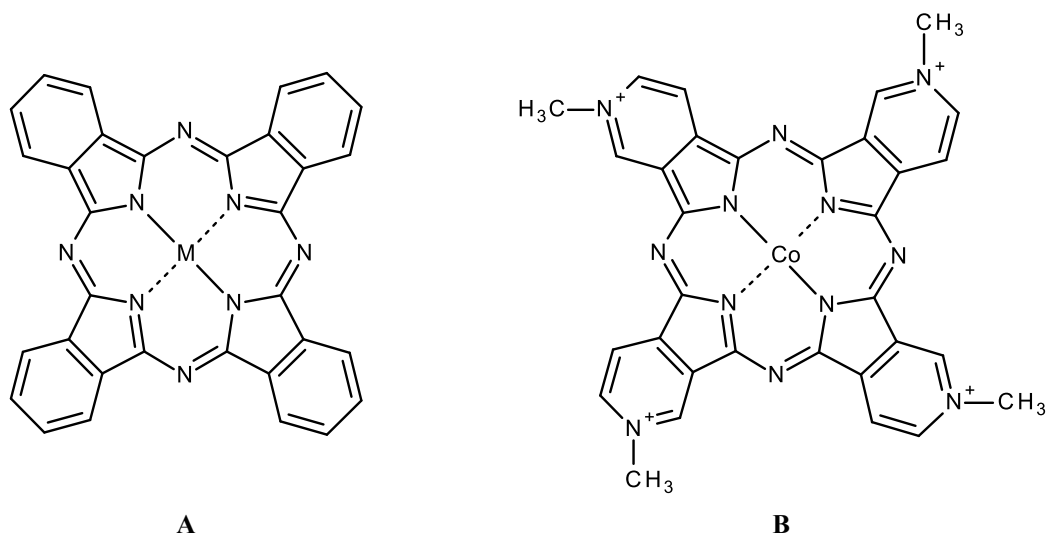
2.4 Metalopyridinoporfyraziny jako mediátory redoxních reakcí

Aby byla elektrokatalytická výroba, použití a stanovení vodíku využitelná v praxi, je nutné použít katalyzátor, který by snížil energetickou bariéru celého procesu [9]. V současnosti nejčastěji používanými katalyzátory jsou prvky ze skupiny platinových kovů, které mají vysokou aktivitu i stabilitu a jsou univerzální pro anodické i katodické procesy [103–108]. Jejich nevýhodami jsou však vysoké náklady a omezená dostupnost [109]. Navíc, jejich těžba a čištění spotřebovává značné množství energie a zatěžuje životní prostředí [8]. Proto je snahou nahradit platinu dostupnějšími materiály. Metaloftalocyaniny se jeví jako vhodná alternativa [110], neboť jejich redoxní vlastnosti mohou být optimalizovány změnou centrálního kovu nebo struktury makrocyclického ligandu [111], což je předurčuje k použití v různých typech elektrokatalytických reakcích vodíku (v elektrochemických senzorech, elektrolyzérech i palivových článcích) [112, 113, 122–124, 114–121].

2.4.1 Struktura metalopyridinoporfyrazinů

Metalopyridinoporfyraziny jsou synteticky připravené heterocyclické deriváty známějších metaloftalocyaninů, které patří do skupiny komplexů přechodných kovů známých jako N_4 -makrocyclické sloučeniny [111]. Tyto planární molekuly vykazují vysoce delokalizovanou elektronovou strukturu s osmnácti π elektrony, ve které jsou čtyři pyrolové skupiny navzájem spojeny čtyřmi aza můstky [125].

Rozmanitost těchto komplexů je dána schopností vytvářet velké množství derivátů změnou kationtu kovu a navázáním různých substituentů na vnější jádra [126]. Metalopyridinoporfyraziny obsahují heterocykly pyridinu místo vnějších benzenových kruhů přítomných u metaloftalocyaninů (obr. 2.3). Kation kovu je uprostřed centrální dutiny vázán kovalentní vazbou mezi dvěma dusíky a dále koordinační vazbou prostřednictvím volných elektronových párů zbývajících dusíků. Methyloací aza skupin pyridinů vznikají tetramethylované metalopyridinoporfyraziny.



Obr. 2.3 Struktura metaloftalocyaninu (A) a *N,N',N'',N'''*-tetramethyl-tetra-3,4-pyridinoporfyrinátu kobaltu (B) (převzato z [127]).

2.4.2 Vlastnosti metalopyridinoporfyrinů

Metalopyridinoporfyriny se odlišují od většiny metaloftalocyaninů methylovacími skupinami elektronově deficitního pyridinu:

- 1) Jejich redoxní procesy jsou výrazně posunuty k pozitivnějším potenciálům oproti ostatním nesubstituovaným ftalocyaninům, a přesto si zachovávají různorodou elektrokatalytickou aktivitu [128].
- 2) Odolávají řadě oxidačních činidel a jsou snadno redukovatelné [129].
- 3) Redukované formy komplexu mají o dva až čtyři řády vyšší vodivost (při 20 °C) v závislosti na kationtu kovu uvnitř makrocyklu [130].
- 4) Díky pozitivnímu náboji jsou velmi dobře rozpustné ve vodě [131].
- 5) V roztoku nepodléhají agregaci na rozdíl od negativně nabitých tetrasulfonovaných ftalocyaninů [132–134].

Právě rozpustnost a agregační vlastnosti [135, 136] velkou měrou ovlivňují jejich použitelnost v daných aplikacích [137]. Zavedením různých druhů substituentů jako alkyl, alkoxy, alkylthio, amido a fenoxi skupin se zvyšuje rozpustnost v organických rozpouštědlech. Naproti tomu zavedení karboxy, sulfonyl nebo kvarterizovaných amino skupin podporuje rozpustnost ve vodě a zamezuje agregaci, jako je tomu v případě tetramethylovaných izomerů metalopyridinoporfyrazinů [138, 139].

Významnou vlastností tetramethylovaných metalopyridinoporfyrazinů je stabilita, která závisí na formě oxidačního stavu centrálního kovu a na pH prostředí. Obecně platí, že oxidované formy komplexů jsou stabilní v kyselém prostředí, ale již v mírně alkalickém roztoku se rozkládají na tmavě hnědý vodou nerozpustný produkt [140]. Naproti tomu redukované formy komplexů jsou obtížně rozpustné ve vodě i běžných organických rozpouštědlech [128, 141] a odolávají jakémukoli pH. Jejich povrchová elektrochemie se nemění v silně kyselém ani v silně bazickém prostředí a ke zpětné desorpci do roztoku dochází pouze v přítomnosti kyslíku, nebo pokud je elektroda polarizována pozitivněji než 1,0 V vs. SCE ve velmi silné kyselině nebo zásadě [128].

2.4.3 Využití metalopyridinoporfyrazinů v elektrokatalýze

Metalopyridinoporfyraziny podobně jako metaloftalocyaniny působí jako mediátory v řadě katalytických reakcí [111, 142–144]. Jejich elektrokatalytickou aktivitu lze ovlivnit použitým substrátem [115] i způsobem depozice [145, 146]. Mezi techniky přípravy modifikovaných elektrod patří elektropolymerizace [147], elektrochemické depozice [148], začlenění do polymerní matrice [149] a nově pomocí „click“ chemických a elektrochemických technik [150, 151].

Metalopyridinoporfyraziny bývají nejčastěji imobilizované na uhlíkatých substrátech [152] jakými jsou skelný uhlík [153, 154], pyrolytický grafit [128] nebo vysoce orientovaný pyrolytický grafit [155]. Substráty na bázi uhlíku představují řadu výhod ve srovnání s jinými elektrodovými materiály [152, 154, 156]: nízké náklady, široké pracovní okno, relativně dlouhá životnost a (iv) nepodléhají korozi. Kromě toho mohou být uhlíkové substráty snadno modifikovány řadou nekovalentních a kovalentních modifikací [152].

Tetramethylované pyridinoporfyraziny díky kombinaci katalytických a redoxních vlastností kovového centra a kruhu našly uplatnění jako účinné elektrokatalyzátory především v elektrochemických senzorech. Komplexy obsahující 2,3- a 3,4-izomery byly studovány pro potenciometrickou detekci sulfidových, thiolových iontů [141] a askorbové kyseliny [157]. Dále byly použity ke katalytické redukci dusitanů a oxidu uhličitého [158] nebo oxidaci hydrazinu a hydroxylaminu [159].

2.4.4 Metaloftalocyaniny v elektrokatalýze vodíku

Zatímco existuje řada prací zabývajících se využitím metaloftalocyaninů a jejich analogů k elektrokatalytickému vylučování vodíku z vody [115, 121, 122, 145, 146, 160–162], použitím metaloporfyrinu k elektrokatalytické oxidaci vodíku se zabývá pouze jediná práce [163], která využívá porfyrinového komplexu s rutheniem. Použití metalopyridinoporfyrinátového komplexu v elektrokatalytických reakcích vodíku nebylo dosud publikováno.

Ftalocyaninové komplexy kobaltu elektrodeponované na skelném uhlíku pomocí „click“ technik snížily přepětí vodíku o více než 200 mV a zvýšily účinnost produkce vodíku více než 30-krát při $\text{pH} = 3,4$ [146]. Podobné systémy založené na azidem funkcionalizovaném oxidu grafenu a redukovaném oxidu grafenu s komplexem obsahující alkynové skupiny snížily přepětí o 240 mV a 340 mV, zatímco proudová hustota se zvýšila 9-krát v prvním a 15-krát ve druhém případě [145]. Ftalocyanin kobaltu se čtyřmi redox aktivními substituenty kobaloximu vykazovaly nejvyšší elektrokatalytickou aktivitu při $\text{pH} = 3,4$ se snížením přepětí o 360 mV, zatímco proudová hustota vzrostla desetinásobně [121].

Collman et al. [163] prokázal katalytickou aktivitu metaloporfyrinového komplexu s vázaným rutheniem v oxidaci molekulárního vodíku v prostředí $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaOH}$. Elektrokatalytická oxidace vodíku zprostředkovaná metalopyridinoporfyrinovým komplexem neobsahujícím platinový kov nebyla dosud v literatuře popsána. Nicméně, možnost zapojení pyridinoporfyrinátového filmu v elektrokatalytické oxidaci plynného vodíku byla poprvé zjištěna v naší laboratoři a uvedena v diplomové práci [164].

3 Experimentální část

3.1 Použité chemikálie

Studovaným ftalocyaninem byl *N,N',N'',N'''*-tetramethyl-tetra-3,4-pyridinoporfyrazinát kobaltu (Co(II)Tmtppa(CH₃SO₄)₄×2 H₂O, $M = 1116,8 \text{ g mol}^{-1}$), dále uveden jako CoTmtppa či pyridinoporfyrazinát kobaltu, který byl syntetizován a přečištěn skupinou prof. Levera na York Universitě v Torontu [141]. Zásobní roztok CoTmtppa o koncentraci $1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ byl připraven rozpuštěním odváženého množství ve vodném roztoku dihydrogenfosforečnanu sodného o koncentraci $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ a pH = 4,3. Roztoky o nižších koncentracích byly vždy připraveny ředěním zásobního roztoku CoTmtppa roztokem dihydrogenfosforečnanu sodného o stejné koncentraci a pH.

Pro přípravu elektrolytů byly použity dihydrogenfosforečnan sodný (Lach-Ner ČR, čistota p.a.), hydrogenfosforečnan sodný (Lach-Ner ČR, čistota p.a.), chlorid draselný (Lach-Ner ČR, čistota p.a.), 85% kyselina fosforečná (Lach-Ner ČR, čistota p.a.) a hydroxid sodný (Lachema, ČR, čistota p.a.). Základní elektrolyty $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ dihydrogenfosforečnan sodný s $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ chloridem draselným a $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ hydrogenfosforečnan sodný s $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ chloridem draselným byly připraveny rozpuštěním odváženého množství dané látky v destilované vodě. Elektrolytické roztoky o příslušném pH vznikly smísením roztoků a upravením na požadovanou hodnotu pH pomocí roztoku hydroxidu sodného ($0,1 \text{ mol dm}^{-3}$) a roztoku kyseliny fosforečné ($0,1 \text{ mol dm}^{-3}$). Měření pH bylo prováděno pH-metrem typu 3510 (Jenway) s kombinovanou skleněnou elektrodou kalibrovanou standardními pufrů o pH = 4,0, pH = 7,0 a pH = 10,0.

Plyny použité v této práci zahrnovaly vodík (Messer, ČR, čistota 99,9999 %) a argon (Messer, ČR, čistota 99,9999 %). Elektrolyty saturované vodíkem byly připravovány probubláním nejprve argonem, poté vodíkem (obojí po dobu nejméně 10 min) vždy před samotným měřením. Z literatury vyplývá, že roztok saturovaný vodíkem odpovídá koncentraci $0,78 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ při teplotě 25 °C a tlaku 101 325 Pa [18].

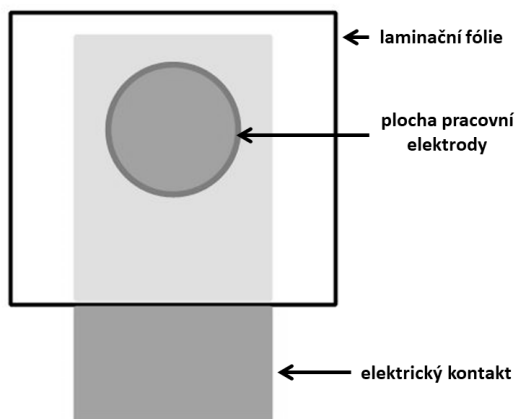
K přípravě roztoků byla používána destilovaná voda připravená na zařízení MilliQ (Millipore, USA). Všechny připravené roztoky byly skladovány ve skleněných nádobách v lednici při teplotě 4 °C a před měřením temperovány na laboratorní teplotu.

3.2 Použité materiály

Vysoce orientovaný pyrolytický grafit o rozměru 12 × 12 × 2 mm (HOPG ZYB Grade, Structure Probe, USA) a zlatý film (tloušťka 250 ± 50 nm) napařený na vrstvě chromu (tloušťka 2,5 ± 0,5 nm) na skleněné podložce velikosti 12 × 12 mm (Arrandee, Werther, Německo) byly vybrány jako substráty vhodné pro depozici pyridinoporfyrizinátového mediátoru.

3.2.1 Úprava substrátu

Čistý povrch bazální roviny HOPG substrátu byl připraven odstraněním jejich povrchových vrstev za použití adhesivní pásky Scotch® Magic™ Tape (Scotch™ Brand, USA). V případě potřeby byl HOPG substrát zalaminován do polypropylenové fólie (tloušťka 80 µm, Fellowes, USA). Scotch páskou byly oloupány jednotlivé vrstvy HOPG substrátu o tloušťce asi 50 µm. Následně byla Scotch páska s HOPG vrstvou zažehlena mezi dvě vrstvy laminovací fólie, která byla na jedné straně vybavena otvorem s plochou 12,6 mm² vymezující geometrickou plochu elektrody. Nezalaminovaná část HOPG substrátu sloužila jako elektrický kontakt (obr. 3.1).



Obr. 3.1 Laminace vysoce orientovaného pyrolytického grafitu.

Zlatý substrát byl omyt acetonem, destilovanou vodou, osušen bezvláknovou buničinou Kimwipes® (Kimberly-Clark Worldwide, Kanada) a následně tepelně anelován propanbutanovým hořákem do červena podle pokynů výrobce k získání monokrystalického povrchu Au(111) [165, 166]. Po zchlazení byla procedura opakována třikrát.

3.2.2 Příprava tenkých filmů

Pro depozici metalopyridinoporfyrizinátu z vodného roztoku Co(II)Tmtppa na HOPG a Au(111) substráty byly zvoleny metody spontánní adsorpce a elektrochemická depozice.

Při spontánní adsorpci byla na povrch pracovní elektrody nanесena kapka vodného roztoku Co(II)Tmtppa o koncentraci $1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ nebo $1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$. Adsorpce probíhala po dobu 30 a 60 minut na vzduchu nebo v argonové atmosféře. Poté byl odstraněn přebytečný roztok a modifikovaná elektroda opláchnuta destilovanou vodou.

Elektrochemická depozice probíhala v elektrochemické nádobce obsahující vodný roztok dihydrogenfosforečnanu sodného ($c = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$, $\text{pH} = 4,3$) nasycený argonem, do kterého byl přidán definovaný objem zásobního roztoku pyridinoporfyrizinátu kobaltu o koncentraci $1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ tak, aby jeho celková koncentrace v nádobce odpovídala $1 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$. Následně byla provedena cyklická voltametrie v rozsahu potenciálů od $-0,8$ do $-0,1 \text{ V vs. SCE}$ při rychlosti ukládání potenciálu $0,1 \text{ V s}^{-1}$ po dobu 5 a 60 minut. Jiná varianta zahrnovala elektrochemickou depozici za konstantního potenciálu

– 0,3 V vs. SCE po dobu 60 minut. Po elektrochemické depozici byl odsát elektrolyt, elektrochemická cela rozebrána a modifikovaná elektroda opláchnuta destilovanou vodou.

3.3 Použité metody a přístroje

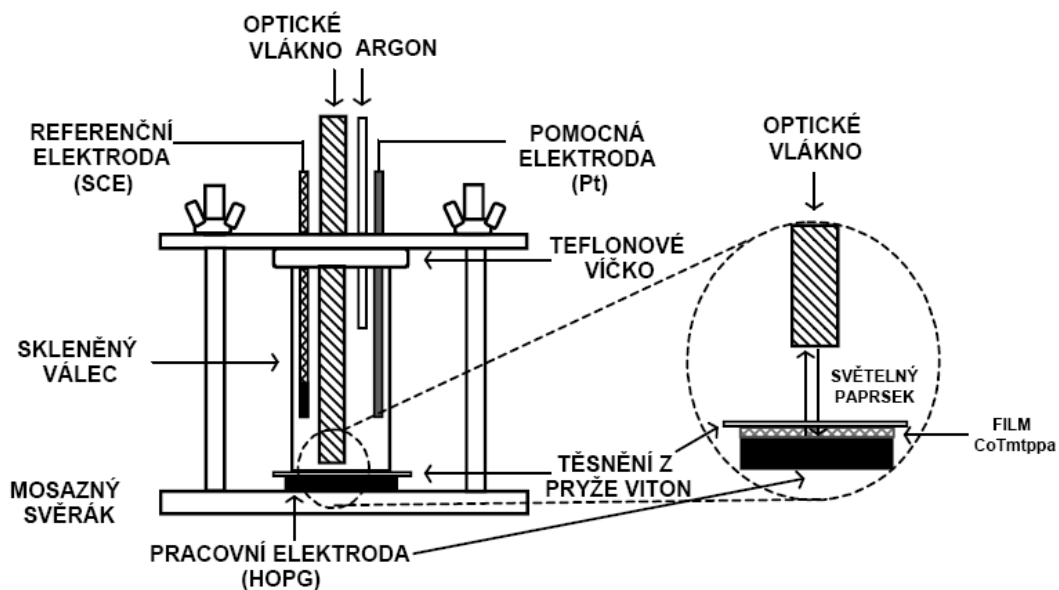
3.3.1 Mikrospektroelektrochemická nádobka

Pro studium metalopyridinoporfyrázínátu a jiných komerčně nedostupných látek byl v naší laboratoři vyvinut nový typ elektrochemické mikrocely (obr. 3.2) pracující s malým objemem elektrolytu vhodný pro komplexní *in situ* a *ex situ* spektroelektrochemická měření [167].

Mikrospektroelektrochemická cela se skládá z mosazného svěráku, silnostěnného skleněného válce (s vnitřním průměrem 7 mm pro elektrochemické měření a 10 mm pro spektroelektrochemické měření), těsnění z fluoropolymerní pryže (Viton, DuPont Performance Elastomers, USA) a teflonového víčka opatřeného třemi otvory o průměru 2 mm pro elektrochemické měření a jedním otvorem o průměru 8 mm pro zavedení optického vlákna.

Pracovní elektroda tvořící dno cely je utěsněna fluoropolymerní pryží s kruhovým výřezem 4 mm, který ohraničuje aktivní plochu elektrody. Konstrukce cely dovoluje její opakované rozebrání a složení včetně vyjmutí pracovní elektrody, kterou pak lze dále charakterizovat analytickými technikami *ex situ*.

Tato cela je vhodná pro studium látek v roztoku i pro studium tenkých filmů deponovaných na pevném substrátu.



Obr. 3.2 Náčrt základního uspořádání mikrospektroelektrochemické nádoby (převzato z [127]).

3.3.2 Elektrochemické metody

Všechna elektrochemická měření (cyklická voltametrie, lineární voltametrie, chronoamperometrie) byla prováděna v tříelektrodovém zapojení s potenciostatem/galvanostatem typu Wenking POS 2 (Bank Elektronik, Německo) s CPC-DA softwarem (verze 4.1, Bank Elektronik, Německo) a potenciostatem PAR 273A (Princeton Applied Research Inc.) se softwarem PowerSuite 2.58.

Jako pracovní elektrody byly použity HOPG (bazální rovina), Au(111), HOPG/CoTmtpa a Au(111)/CoTmtpa. Dále byly použity referenční nasycená kalomelová mikroelektroda (SCE) a platinový drátek zatavený ve skleněné kapiláře jako pomocná mikroelektroda. V případě elektrokatalytických experimentů prováděných při různých hodnotách pH byly potenciály naměřené proti SCE přepočítány podle Nernstovy rovnice a vztaženy na potenciál reverzibilní vodíkové elektrody (RHE) [120]. Z důvodu odstranění kyslíku byl roztok před každým měřením probubláván argonem po dobu 10 minut a v průběhu měření zaváděn nad hladinu roztoku.

Po každém měření byly všechny komponenty cely (skleněný válec, těsnění, teflonové víčko), pomocná i referenční mikroelektroda opláchnuty destilovanou vodou a

po dobu jedné hodiny namočený do roztoku hydroxidu sodného o koncentraci 1 mol dm^{-3} pro odstranění mediátoru, který degraduje v silně alkalickém prostředí.

3.3.3 Spektroelektrochemie v reflexním módu

Absorpční spektra v rozsahu vlnových délek 400–800 nm byla měřena spektrofotometrem Ocean Optic SD 1000 (Ocean Optics, Nový Zéland) s optickým vláknem Fiber Optic SD 1000 (Ocean Optics, Nový Zéland), jako zdroj sloužila halogenová lampa Fiber-Lite PL-800 (Dolan-Jenner, USA) a naměřená spektra byla zpracována řídicím softwarem OOI Base Operating 1.52 (Ocean Optics, Nový Zéland).

Spektra byla měřena v spektroelektrochemické mikronádobce při OCP (potenciál otevřeného obvodu, z angl. open circuit potential) nebo při vloženém konstantním potenciálu v reflexním módu. Světelný paprsek byl analyzován dvojím průchodem po absorpci deponovaným filmem a po odrazu na bazální rovině HOPG, jak je detailně znázorněno na obr. 3.2.

3.3.4 Mikroskopie atomárních sil

Nanomorfologie připravených filmů byla charakterizována *ex situ* mikroskopií atomárních sil (AFM, Multimode Nanoscope IIIa, Bruker, USA) v semikontaktním režimu (cantilever OTESPA, $k = 42 \text{ Nm}^{-1}$, $f_{\text{rezonance}} = 300 \text{ kHz}$, křemíkový pyramidální hrot, Bruker, USA).

3.4 Zpracování naměřených dat

Mikroskopická data zahrnující topografie povrchu, tloušťky deponovaných filmů a parametry drsnosti byly analyzovány programem Nanoscope III (Bruker, USA) a vyhodnoceny off-line obrazovým softwarem Nanoscope (Reference Manual, verze 5.12r5, Bruker, USA). Drsnost povrchu byla vyjádřena parametry zahrnující *RMS* (z ang. Root Mean Square) a *ISAD* (z ang. Image Surface area Difference parameter) podle výrazů [168]:

$$RMS = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N Z_i^2}{N}} \quad (3.1)$$

$$ISAD = \left[\frac{\sum_i(\text{reálná plocha}_i)}{\sum_i(\text{geometrická plocha}_i)} - 1 \right] \times 100\% \quad (3.2)$$

Zatímco parametr *RMS* popisuje průměrnou střední kvadratickou odchylku vzdálenosti měřených bodů od střední roviny povrchu, parametr *ISAD* představuje rozdíl mezi trojrozměrným povrchem obrazu s jeho dvourozměrnou plochou. Parametry drsnosti a tloušťky deponovaných filmů byly statisticky zpracovány z deseti náhodně vybraných míst a jsou prezentovány jako medián se směrodatnou odchylkou.

Ostatní naměřená data byla zpracována a vyhodnocena v počítačových programech Origin 8.1Pro (Microcal), Microsoft Office 2010 (Word, Excel).

Závislosti pH byly pro statistické zpracování měřeny na dvou stejných identických sadách HOPG substrátů a HOPG/Co(I)Tmtppa elektrod. V těchto sadách byla každá elektroda změřena třikrát v případě vylučování vodíku a čtyřikrát v případě oxidace vodíku. Výsledná hodnota je vyjádřena jako střední hodnota z 6 respektive 8 měření a chybová úsečka jako směrodatná odchylka.

4 Výsledky a diskuse

4.1 Charakterizace průběhu depozice a připraveného filmu

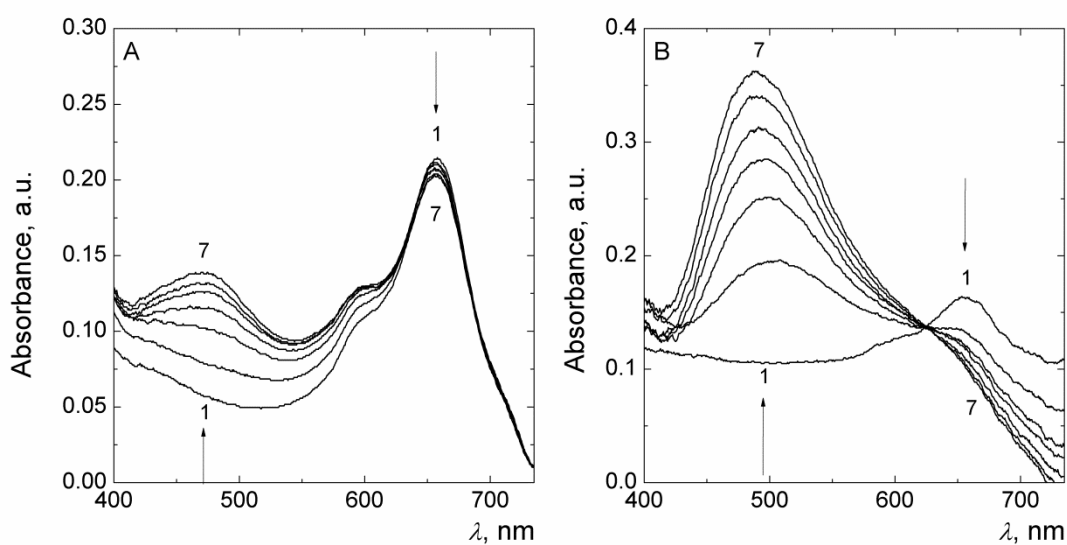
Katalytická aktivita použitého mediátoru závisí na fyzikálních i chemických vlastnostech připravené vrstvy, zejména pak u tenkých filmů. Výsledné vlastnosti (morfologie povrchu, tloušťka, stabilita, redoxní procesy) lze ovlivnit optimalizací celého depozičního procesu od výběru substrátu a jeho předúpravy, volbou rozpouštědla, koncentrací mediátoru, samotné depoziční techniky, dobou depozice a jiné [169–171]. Z toho důvodu byla velká část práce věnována optimalizaci podmínek depozice a charakterizaci připravených filmů s důrazem na katalytické a analytické použití.

4.1.1 Spektroelektrochemická charakterizace procesu depozice

In situ spektroskopické či spektroelektrochemické měření v reflexním režimu ve viditelné oblasti spektra byly použity pro sledování průběhu depozice tj. spontánní adsorpce (obr. 4.1A) a elektrochemické depozice za konstantního potenciálu při $-0,3$ V vs. SCE (obr. 4.1B) na HOPG substrátu.

Charakteristická absorpční spektra vodného roztoku Co(II)Tmtppa ($c = 1 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$, $\text{pH} = 4,3$) na obr. 4.1AB (křivky 1) ukazují typický Q pás s absorpčním maximem při 659 nm a 591 nm. Pozice píků jsou ve shodě s literaturou [133].

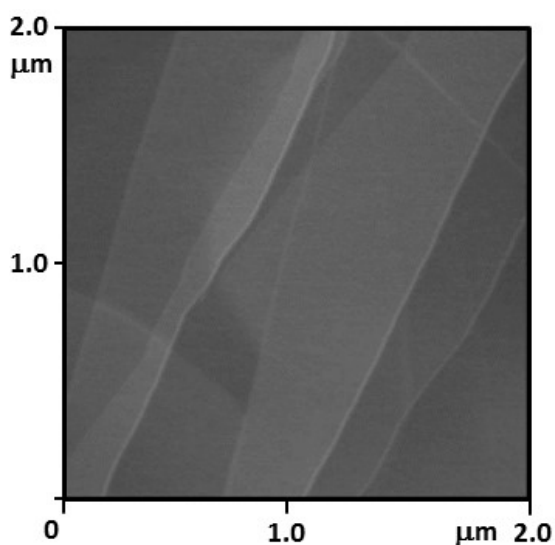
Časově rozlišená spektra (1–60 minut) monitorují průběh depozice: poklesem intenzity absorpčního maxima při 659 nm vlivem snížení Co(II)Tmtppa koncentrace v roztoku u povrchu HOPG a vznikem nového píku při 479 nm (spontánní adsorpce) a 489 nm (elektrochemická depozice) odpovídající tvorbě Co(I)Tmtppa na povrchu HOPG [172]. V případě elektrochemické depozice lze pozorovat vyšší nárůst intenzity píku při 489 nm, což ukazuje na rychlejší vylučování Co(I)Tmtppa na povrchu HOPG ve srovnání se spontánní adsorpcí.



Obr. 4.1 *In situ* spektroskopické měření průběhu spontánní adsorpce (A) a *in situ* spektroelektrochemické měření elektrochemické depozice za konstantního potenciálu $-0,3$ V vs. SCE (B) na HOPG substrátu z vodného roztoku Co(II)Tmtppa ($c_{\text{CoTmtppa}} = 1 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$, pH = 4,3) po dobu (1) 1 min, (2) 10 min, (3) 20 min, (4) 30 min, (5) 40 min, (6) 50 min a (7) 60 min v argonové atmosféře.

4.1.2 Nanomorfologie deponovaného filmu

Nanomorfologie povrchu bazální roviny HOPG před depozicí a s imobilizovaným pyridinoporfyrázínátem byla sledována *ex situ* mikroskopií atomárních sil (AFM) v semikontaktním režimu. Obr. 4.2 ukazuje topografii bazální roviny HOPG, která je tvořena atomárně hladkými plochami s jedno- nebo více vrstvami grafenu.

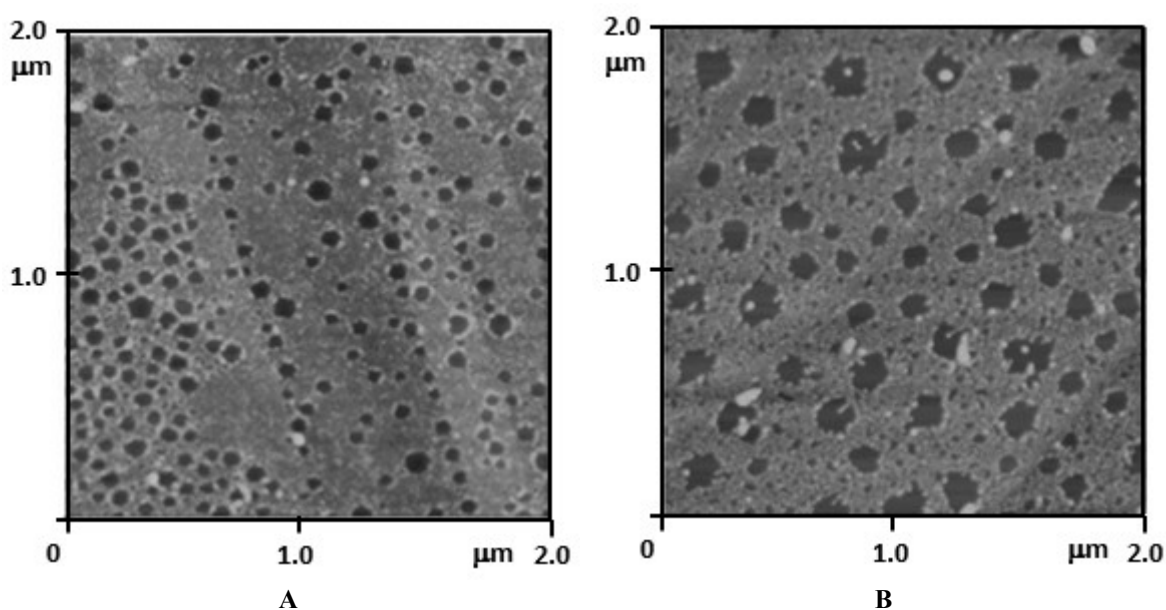


Obr. 4.2 *Ex situ* AFM topografie povrchu HOPG substrátu.

Na obrázcích 4.3 až 4.5 jsou znázorněny nanomorfologie filmů připravených různými metodami depozice:

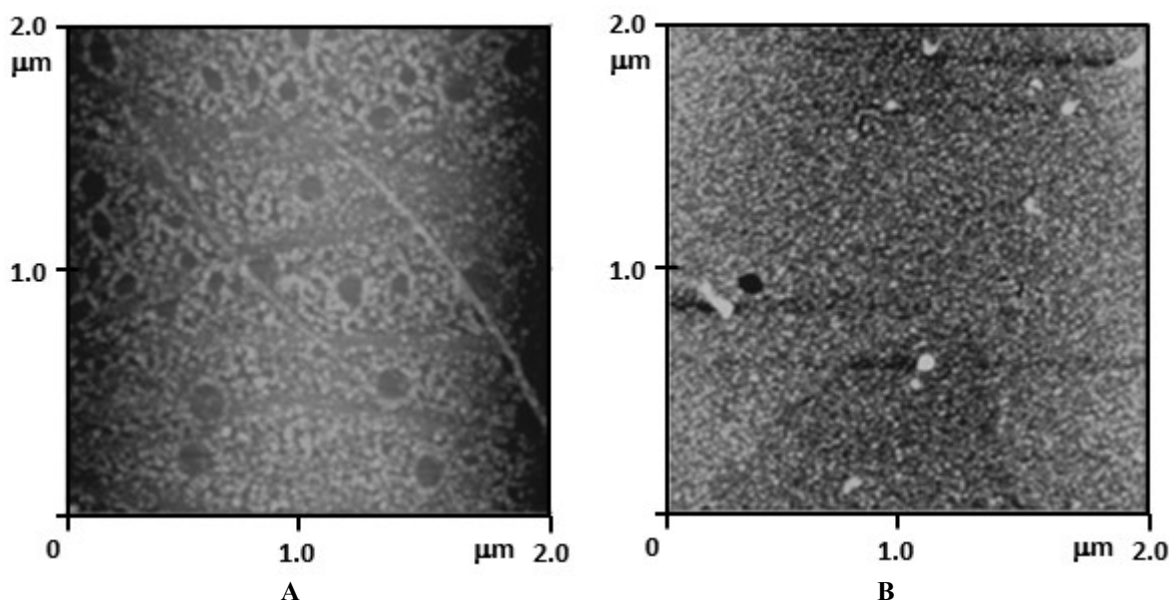
- 1) Spontánní adsorpce na vzduchu a v argonu (30 μl roztoku, $c_{\text{CoTmtppa}} = 1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, po dobu 60 min).
- 2) Elektrochemická depozice vložení potenciálu v rozsahu $-0,8$ až $-0,1 \text{ V}$ vs. SCE (500 μl roztoku, $c_{\text{CoTmtppa}} = 1 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$, po dobu 5 a 60 min) a za konstantního potenciálu $-0,3 \text{ V}$ vs. SCE (500 μl roztoku, $c_{\text{CoTmtppa}} = 1 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$, po dobu 60 min).

Spontánní adsorpce pyridinoporfyrázínátu na HOPG probíhající na vzduchu a v argonu vedla k vytvoření filmu (obr. 4.3AB) s náhodně distribuovanými kruhovými nano-otvory. Nano-otvory reprezentují otisky pozic plynových nano-bublin, které spontánně vznikají neúplným smáčením hydrofobního povrchu HOPG vodným roztokem [173]. Povrchové nano-bubliny, které brání depozici pyridinoporfyrázínátu, jsou ve vodném prostředí extrémně stabilní a mohou být odstraněny pouze významnou změnou složení roztoku nebo substrátu [174].



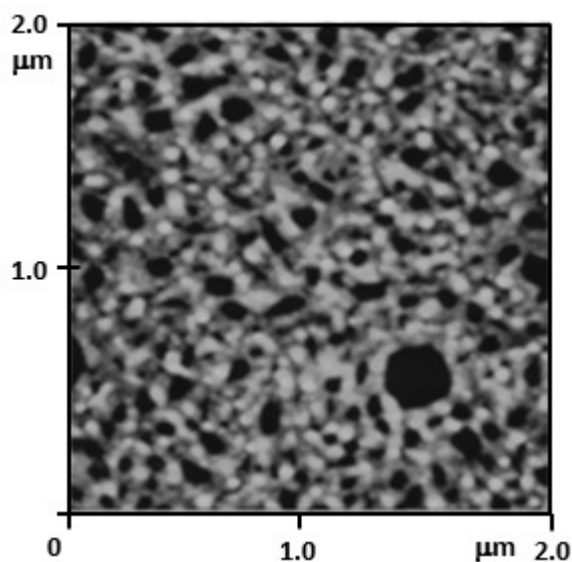
Obr. 4.3 *Ex situ* AFM topografie povrchu HOPG substrátu modifikovaného spontánní adsorpcí na vzduchu (A) a v argonu (B). Podmínky depozice: 30 μl , $c_{\text{CoTmtpa}} = 1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, 60 min.

Elektrochemická depozice cyklickou voltametrií po dobu 5 min vedla k vytvoření nehomogenního pokrytí povrchu mediátorem (obr. 4.4A) s nižší hustotou výskytu nano-otvorů. Nehomogenita filmu byla způsobena jeho preferenčním růstem na tzv. nukleačních místech tvořených povrchovými defekty běžně se vyskytujícími na HOPG (např. schody grafenových listů). Prodloužení doby depozice na 60 min (obr. 4.4B) mělo za následek tvorbu silnějších deponovaných vrstev a zarůstání nano-otvorů. Elektrochemická depozice cyklickou voltametrií probíhala v oblasti od negativních do pozitivních potenciálů, což vedlo k opakovanému částečnému rozpouštění vrstvy a zpětné depozici, a tím k homogenizaci pokrytí elektrody.



Obr. 4.4 *Ex situ* AFM topografie povrchu HOPG substrátu modifikovaného elektrochemickou depozicí vkládáním potenciálů v rozsahu $-0,8$ až $-0,1$ V vs. SCE po dobu 5 min (A) a 60 min (B). Podmínky depozice: $500\ \mu\text{l}$, $c_{\text{CoTmtpa}} = 1 \times 10^{-5}\ \text{mol dm}^{-3}$.

K tomuto efektu nedochází při elektrochemické depozici za konstantního potenciálu $-0,3$ V vs. SCE (obr. 4.5), kdy i po 60 min vznikají nehomogenní vrstvy.

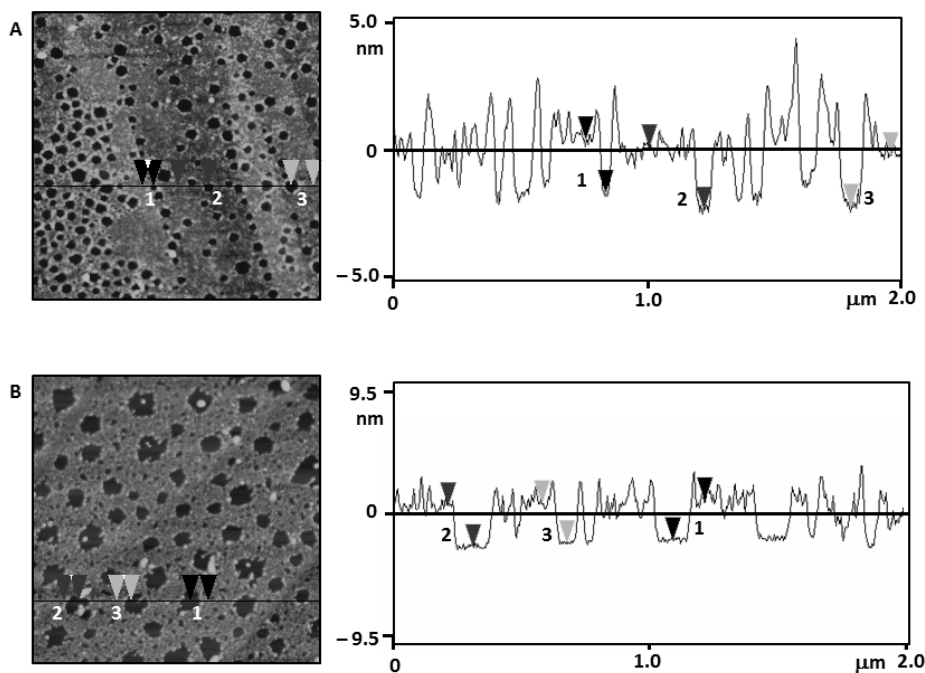


Obr. 4.5 *Ex situ* AFM topografie povrchu HOPG substrátu modifikovaného elektrochemickou depozicí za konstantního potenciálu $-0,3$ V vs. SCE. Podmínky depozice: $500\ \mu\text{l}$, $c_{\text{CoTmtpa}} = 1 \times 10^{-5}\ \text{mol dm}^{-3}$, 60 min.

4.1.3 Analýza povrchu deponovaného filmu

Výskyt nano-otvorů v deponovaném filmu byl využit ke zjištění tloušťky naneseného filmu bez použití tzv. nanoshavingu (odstranění filmu hrotem sondy v kontaktním režimu AFM až na HOPG) [174–176]. Tloušťky filmů byly vyhodnoceny pomocí profilové analýzy (obr. 4.6) ve vybraných oblastech (deset náhodně vybraných míst na ploše $2 \times 2 \mu\text{m}^2$) a jsou shrnuty v tabulce 4.1.

Tloušťky filmů připravených adsorpcí se pohybují řádově v jednotkách nanometrů, zatímco elektrochemická depozice vytváří silnější filmy kolem 10 nm přímou redukcí kobaltového centra na elektrodě při negativních potenciálech. Filmy připravené spontánní adsorpcí vykazovaly pokrytí s vysokou reprodukovatelností tloušťky filmu. Na vzduchu (obr. 4.6A) byly zjištěny tloušťky např. 2,1 nm (1), 2,5 nm (2) a 2,0 nm (3), v případě adsorpce probíhající v argonu (obr. 4.6B) byl získán film o tloušťce např. 3,3 nm (1), 3,2 nm (2) a 3,1 nm (3). Nepatrně vyšší tloušťku deponovaného filmu v argonu lze vysvětlit snížením množství kyslíku, který způsobuje částečnou zpětnou oxidaci, a tedy i rozpouštění již deponovaného filmu.



Obr. 4.6 Povrchová analýza profilu HOPG elektrody modifikované spontánní adsorpcí na vzduchu (A) a v argonu (B). Podmínky depozice: spontánní adsorpce, 30 μl , $c_{\text{CoTmtpa}} = 1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, 60 min.

Drsnost povrchu byla vyjádřena parametry zahrnující *RMS* (z ang. Root Mean Square) a *ISAD* (z ang. Image Surface area Difference parameter). Získané hodnoty drsnosti jsou shrnuty v tabulce 4.1. Nízká drsnost filmů vzniklých spontánní adsorpcí na vzduchu (obr. 4.3A) poukazuje na postupné zaplňování volného povrchu vrstvou po vrstvě (růst 2D), zatímco vyšší drsnosti filmů vzniklé elektrochemickou depozicí (obr. 4.4) značí přednostní růst na poruchách přítomných na povrchu substrátu podpořené nehomogenním elektrickým polem (růst 3D). To se projevuje zejména při elektrochemické depozici za konstantního potenciálu $-0,3$ V vs. SCE (obr. 4.5).

Připravené vzorky byly uchovány v uzavřené nádobě na vzduchu a světle při laboratorní teplotě. V rozmezí dvou let nebyla pozorována významná změna nanomorfologie, tloušťky ani drsnosti filmu. Z výsledků vyplývá, že je možné dlouhodobě uchovávat připravené vzorky bez jakéhokoli opatření.

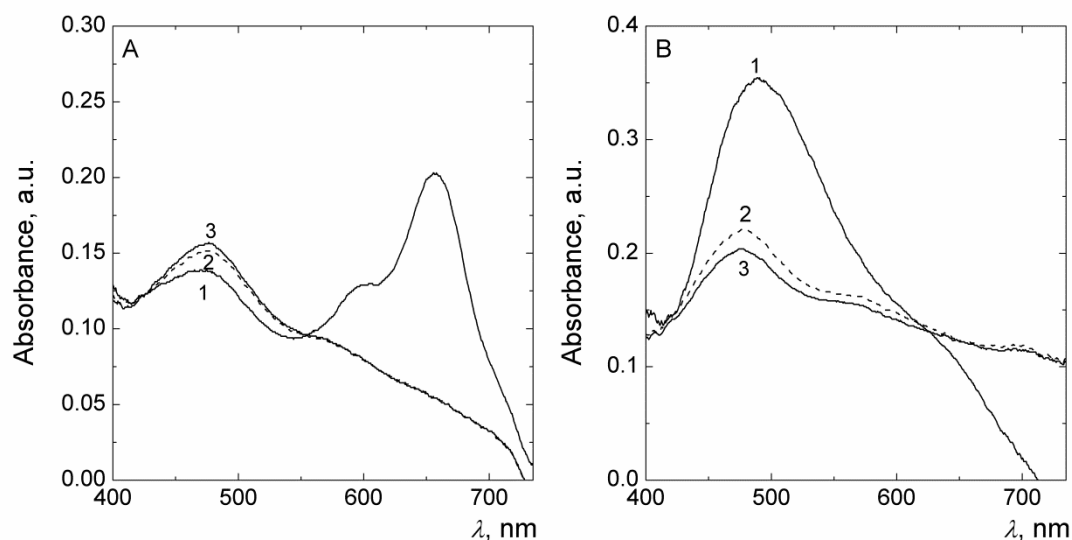
Tab 4.1 Hodnoty parametrů tloušťky filmů a drsnosti povrchu získaných metodou analýzy povrchu na ploše ($2 \times 2 \mu\text{m}^2$) pro filmy připravené různými depozičními technikami. Podmínky depozice: spontánní adsorpce ($30 \mu\text{l}$, $c_{\text{CoTmtpa}} = 1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, 60 min) na vzduchu^a, v argonu^b, elektrochemická depozice ($500 \mu\text{l}$, $c_{\text{CoTmtpa}} = 1 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$) vkládáním potenciálů v rozsahu $-0,8$ až $-0,1$ V vs. SCE po dobu 5 min^c, 60 min^d a za konstantního potenciálu $-0,3$ V vs. SCE po dobu 60 min^e.

depoziční technika	podmínky depozice	tloušťka filmu (nm)	<i>RMS</i> (nm)	<i>ISAD</i> (%)
bez depozice	–	–	$0,33 \pm 0,10$	$0,01 \pm 0,01$
spontánní adsorpce	vzduch ^a	$2,2 \pm 0,2$	$1,08 \pm 0,01$	$0,56 \pm 0,39$
	argon ^b	$3,2 \pm 0,2$	$1,63 \pm 0,41$	$1,14 \pm 0,43$
	$-0,8$ až $-0,1$ V vs. SCE, 5 min ^c	$3,1 \pm 0,3$	$1,71 \pm 0,72$	$0,79 \pm 0,29$
elektrochemická depozice	$-0,8$ až $-0,1$ V vs. SCE, 60 min ^d	$9,9 \pm 1,7$	$1,87 \pm 0,71$	$0,62 \pm 0,66$
	$-0,3$ V vs. SCE, 60 min ^e	$12,7 \pm 2,0$	$6,10 \pm 0,90$	$6,31 \pm 0,87$

4.1.4 Spektroskopická stabilita deponovaného filmu

Stabilita filmů připravených spontánní adsorpcí v argonu (obr. 4.7A) a elektrochemickou depozicí při konstantním potenciálu $-0,3$ V vs. SCE (obr. 4.7B) byla studována v čistém roztoku elektrolytu ($\text{pH} = 4,3$). Po depozici (obr. 4.7AB, křivka 1) byly modifikované elektrody omyty destilovanou vodou, ponořeny do roztoku čistého elektrolytu (obr. 4.7AB, křivka 2) na dobu jedné hodiny (obr. 4.7AB, křivka 3). Intenzita píku Co(I)Tmtppa při 479 nm (obr. 4.7A), respektive při 489 nm (obr. 4.7B) byla použita pro sledování stability filmu. Nepřítomnost absorpčního maxima při 659 nm potvrdila nepřítomnost Co(II)Tmtppa v roztoku a ukázala, že za daných podmínek nedochází při OCP ke zpětné oxidaci Co(I) na rozpustnou formu Co(II) .

Opláchnutím a převedením do čistého roztoku elektrolytu došlo v případě elektrodeponovaných vrstev k vymytí části filmu, což indikuje výrazný pokles absorbance mezi křivkou 1 a 2 na obr. 4.7B. V případě spontánní adsorpce ke snížení nedocházelo (obr. 4.7A). Tento efekt lze vysvětlit tím, že elektrochemická depozice vede k tvorbě silnějších vrstev, které jsou méně stabilní. Ultratenké filmy vytvořené adsorpcí jsou stabilizované interakcí kladně nabitého Co(I)Tmtppa filmu s HOPG substrátem, jak bude dále vysvětleno v pododdíle 4.2.2.



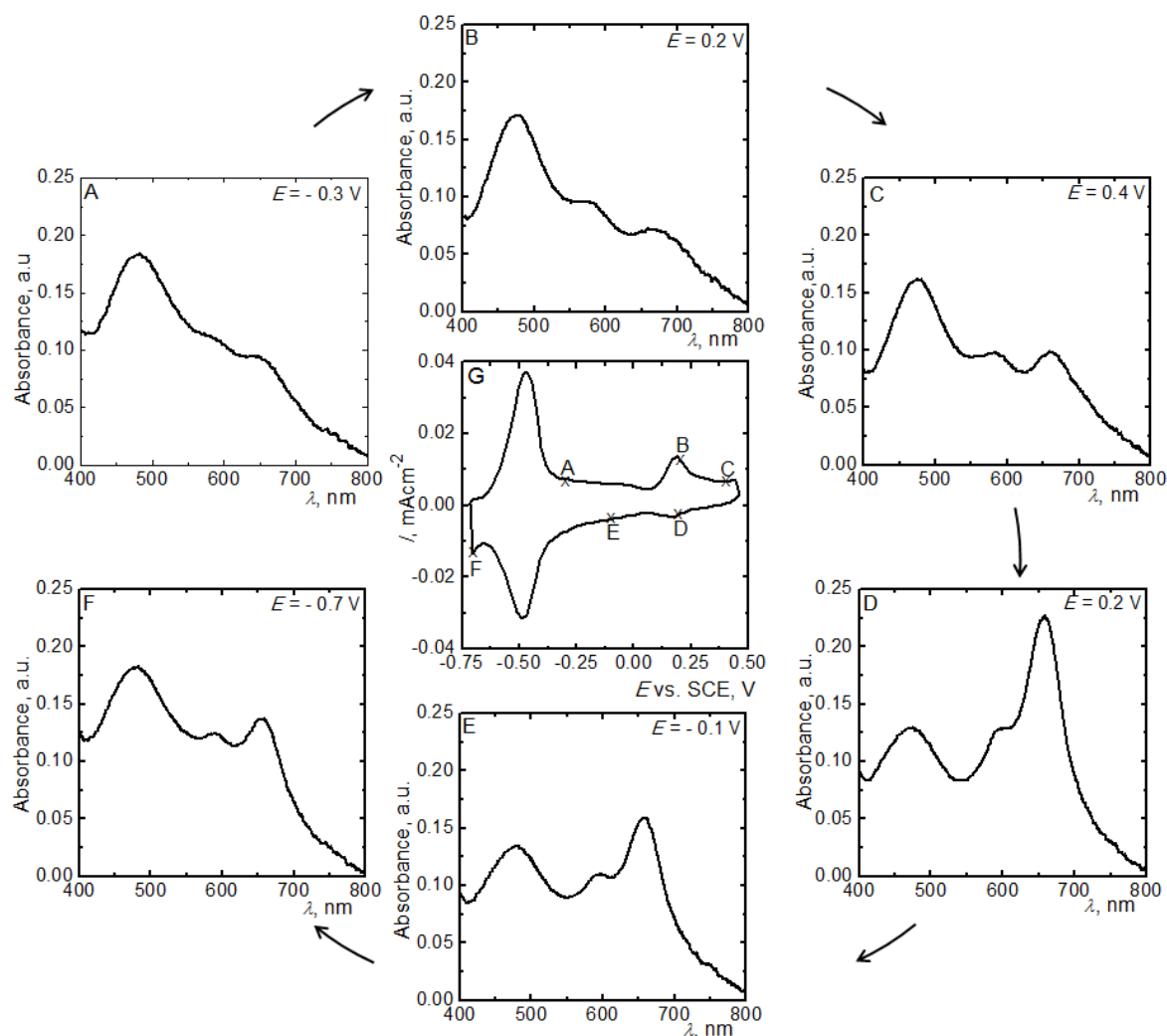
Obr. 4.7 Stabilita filmů připravených spontánní adsorpcí (A) a elektrochemickou depozicí při konstantním potenciálu $-0,3$ V vs. SCE (B) zaznamenaná spektroskopii v reflexním režimu. Spektrum 1 (—): po 60 min depozice z vodného roztoku Co(II)Tmtppa ($c_{\text{CoTmtppa}} = 1 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$, $\text{pH} = 4,3$), spektrum 2 (- - -): po opláchnutí v prostředí $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ fosfátového elektrolytu ($\text{pH} = 4,3$) a spektrum 3 (—): po 60 min v prostředí $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ fosfátového elektrolytu ($\text{pH} = 4,3$).

4.1.5 Spektroelektrochemická charakterizace deponovaného filmu

Spektroelektrochemická charakterizace filmu HOPG/Co(I)Tmtppa připraveného elektrochemickou depozicí při $-0,3$ V vs. SCE z roztoku Co(II)Tmtppa ($c = 4,8 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$, po dobu 60 minut) je ukázána na obr. 4.8. Spojení elektrochemie se spektroskopii v reflexním režimu umožnilo současně studovat změny jednotlivých redoxních procesů při zvolených potenciálech a získat více informací o změnách na povrchu.

Obrázek 4.8 ukazuje cyklický voltamogram HOPG/Co(I)Tmtppa při rychlosti vkládání potenciálu $0,1 \text{ V s}^{-1}$ s vyznačenými potenciály $-0,3$ V (A), $0,2$ V (B), $0,4$ V (C), $0,2$ V (D), $-0,1$ V (E), $-0,7$ V (F) vs. SCE, při kterých byla pořízena spektra v prostředí o $\text{pH} = 4,3$ v chronoamperometrickém módu. Při potenciálech pozitivně od $0,2$ V vs. SCE (obr. 4.8BCD) probíhá oxidace Co(I) na Co(II) , což indikuje zvýšení píku při 656 nm odpovídající Co(II) formě a současně pokles píku při 480 nm odpovídající Co(I) formě. Opačný trend byl nalezen pro potenciály nacházející se negativně od potenciálu

katodického píku páru Co(II)/Co(I) (obr. 4.8EF), kde již při 0,3 V vs. SCE dochází ke zpětné redukci Co(II) na Co(I).



Obr. 4.8 *In situ* spektroeletrochemické charakterizace filmu HOPG/Co(I)Tmtppa připraveného elektrochemickou depozicí za konstantního potenciálu $-0,3$ V vs. SCE z roztoku Co(II)Tmtppa ($c_{\text{CoTmtppa}} = 4,8 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$, 60 minut). Cyklický voltamogram modifikované elektrody s vyznačenými potenciály, při kterých byla pořízena reflexní spektra (A) $-0,3$ V; (B) $0,2$ V; (C) $0,4$ V; (D) $0,2$ V; (E) $-0,1$ V a (F) $-0,7$ V v prostředí $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ fosfátového elektrolytu ($\text{pH} = 4,3$) v argonové atmosféře, všechny potenciály uvedeny proti SCE.

4.1.6 Výběr depoziční techniky

Důležitými požadavky pro výběr vhodné metody depozice mediátoru jsou nanomorfologie výsledného filmu, jeho stabilita, reprodukovatelnost a náročnost přípravy. Jak vyplývá z pododdílů 4.1.1 až 4.1.5, elektrochemická depozice vytváří silnější filmy, které vykazují horší stabilitu a reprodukovatelnost parametrů deponovaného filmu. Navíc tato metoda je přístrojově i časově náročnější a vyžaduje větší množství zásobního roztoku mediátoru než spontánní adsorpce. Proto byla jako vhodná metoda přípravy filmu vybrána spontánní adsorpce.

4.2 Spontánní adsorpce pro katalytické a analytické využití

V tomto oddílu jsou shrnuty výsledky optimalizace procesu spontánní adsorpce, charakterizace elektrochemického chování připraveného filmu a vliv pH na redoxní chování, dále je vysvětlen mechanismus procesu spontánní adsorpce pyridinoporfyrizinátu na HOPG substrátu doplněný o vliv elektrodového substrátu na nanomorfologii připraveného filmu.

4.2.1 Optimalizace procesu spontánní adsorpce

V rámci optimalizace podmínek procesu spontánní adsorpce probíhající na vzduchu byl studován vliv koncentrace mediátoru a doba depozice na vlastnosti výsledného filmu jako drsnost povrchu a tloušťka filmu. Pro praktické aplikace dané metody byla dále zohledněna časová náročnost přípravy a množství spotřebovaného materiálu.

Nejprve bylo nutné zvolit vhodnou koncentraci mediátoru. Za tímto účelem byly vybrány dvě koncentrace $1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ a $1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ s dobou adsorpce 30 min a 60 min. Poté byl sledován vliv doby depozice v rozmezí 1–60 min. Hodnoty parametrů tloušťky filmů a drsnosti povrchů získané AFM analýzou povrchu na ploše ($2 \times 2 \text{ } \mu\text{m}^2$) pro filmy připravené spontánní adsorpcí za různých podmínek jsou shrnuty v tabulce 4.2.

Tab 4.2 Hodnoty parametrů tloušťky filmů (l), drsnosti povrchů vyjádřené jako RMS a $ISAD$ získaných metodou analýzy povrchu na ploše ($2 \times 2 \mu\text{m}^2$) pro filmy připravené spontánní adsorpcí na vzduchu za různých podmínek koncentrace mediátoru (c_{CoTmtpa}) a doby depozice (t_{depozice}).

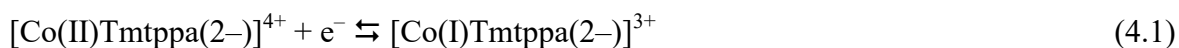
Vliv	c_{CoTmtpa} mol dm ⁻³	t_{depozice} min	l nm	RMS nm	$ISAD$ %
koncentrace mediátoru	1×10^{-4}	30	$1,7 \pm 0,3$	$0,95 \pm 0,06$	$0,83 \pm 0,45$
	1×10^{-4}	60	$2,2 \pm 0,2$	$1,08 \pm 0,01$	$0,56 \pm 0,39$
	1×10^{-3}	30	$3,4 \pm 0,2$	$1,43 \pm 0,15$	$3,94 \pm 0,42$
	1×10^{-3}	60	$5,6 \pm 0,7$	$1,18 \pm 0,28$	$0,13 \pm 0,12$
doba depozice	1×10^{-4}	1	$1,0 \pm 0,2$	$0,92 \pm 0,43$	$1,17 \pm 0,69$
	1×10^{-4}	5	$1,4 \pm 0,1$	$0,87 \pm 0,44$	$0,91 \pm 0,51$
	1×10^{-4}	30	$1,7 \pm 0,3$	$0,95 \pm 0,06$	$0,83 \pm 0,45$
	1×10^{-4}	60	$2,2 \pm 0,2$	$1,08 \pm 0,01$	$0,56 \pm 0,39$

Z výsledků vyplývá, že se vzrůstající koncentrací a dobou depozice dochází k nárůstu tloušťky filmu. Doba depozice ovlivňuje i parametry drsnosti. Zatímco parametr RMS se ze vzrůstající dobou depozice zůstává téměř konstantní, parametr $ISAD$ klesá. To lze vysvětlit postupným zaplňováním volného povrchu.

Pro praktické použití se jako optimální jeví doba depozice 60 min s koncentrací mediátoru 1×10^{-4} mol dm⁻³ z důvodu dobré reprodukovatelnosti připravených filmů s tloušťkou filmu $2,2 \pm 0,2$, nízkou fluktuací drsnosti povrchu a nízké spotřeby zásobního roztoku mediátoru.

4.2.2 Mechanismus spontánní adsorpce

V předchozí diplomové práci [127] bylo pozorováno odlišné elektrochemické chování vrstev připravených spontánní adsorpcí ve srovnání s elektrochemickou depozicí na HOPG substrátu. V literatuře [141, 157] byl popsán mechanismus elektrochemické depozice jako jednoelektronová redukce centrálního kovu ve vodě rozpustné oxidované formy Co(II)Tmtppa na nerozpustný vodivý film Co(I)Tmtppa probíhající podle rovnice:



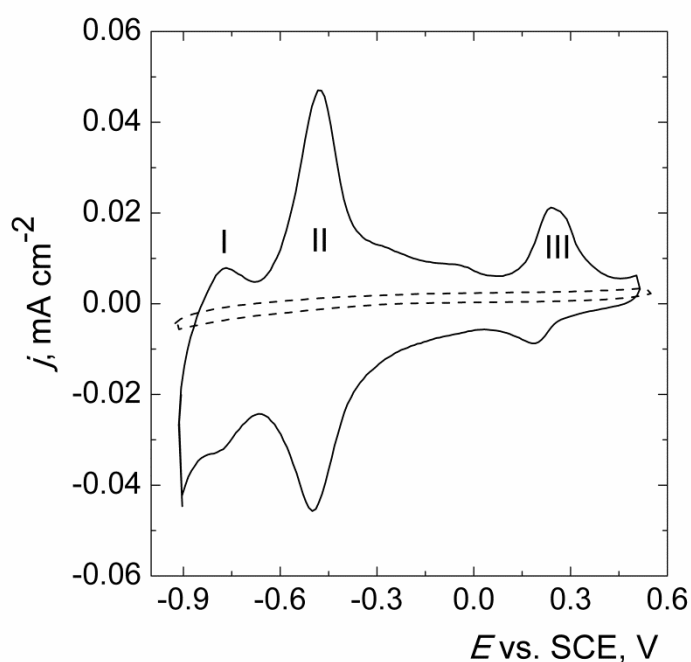
Nicméně, mechanismus spontánní adsorpce zcela objasněn nebyl a v literatuře [128, 177] se objevoval termín spontánní jednoelektronové redukce na elektronově bohatých površích grafitových elektrod. Pro objasnění mechanismu spontánní adsorpce byla provedena série experimentů zahrnující *in situ* EPR se spektrálními simulacemi, XPS analýza, VIS reflexní spektroskopie a kvantové chemické výpočty [172].

Kombinací těchto metod bylo zjištěno, že proces spontánní adsorpce (při OCP) na bazální rovině HOPG je primárně iniciován elektrostatickou interakcí kladně nabitých N-methyl míst makrocyclu s elektronově bohatým povrchem HOPG substrátu. Elektrony negativně nabitého povrchu HOPG redukují Co(II)Tmtppa na Co(I)Tmtppa podle rovnice (4.1) uvedené pro elektrochemickou depozici. Navíc byl potvrzen dřívější předpoklad [128] paralelní orientace makrocyclu vzhledem k bazální rovině HOPG, tzv. face to face orientace pyridinoporfyrinátového komplexu.

4.2.3 Elektrochemická charakterizace deponovaného filmu

Elektrochemické chování deponovaného filmu (HOPG/Co(I)Tmtppa) bylo charakterizováno cyklickou voltametrií v prostředí o pH = 4,3 při rychlosti vkládání potenciálu $0,1 \text{ V s}^{-1}$. Cyklické voltamogramy na obr. 4.9 porovnávají elektrochemické chování filmu připraveného spontánní adsorpcí z vodného roztoku Co(II)Tmtppa o koncentraci $1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ po dobu 60 min s chováním nemodifikované HOPG.

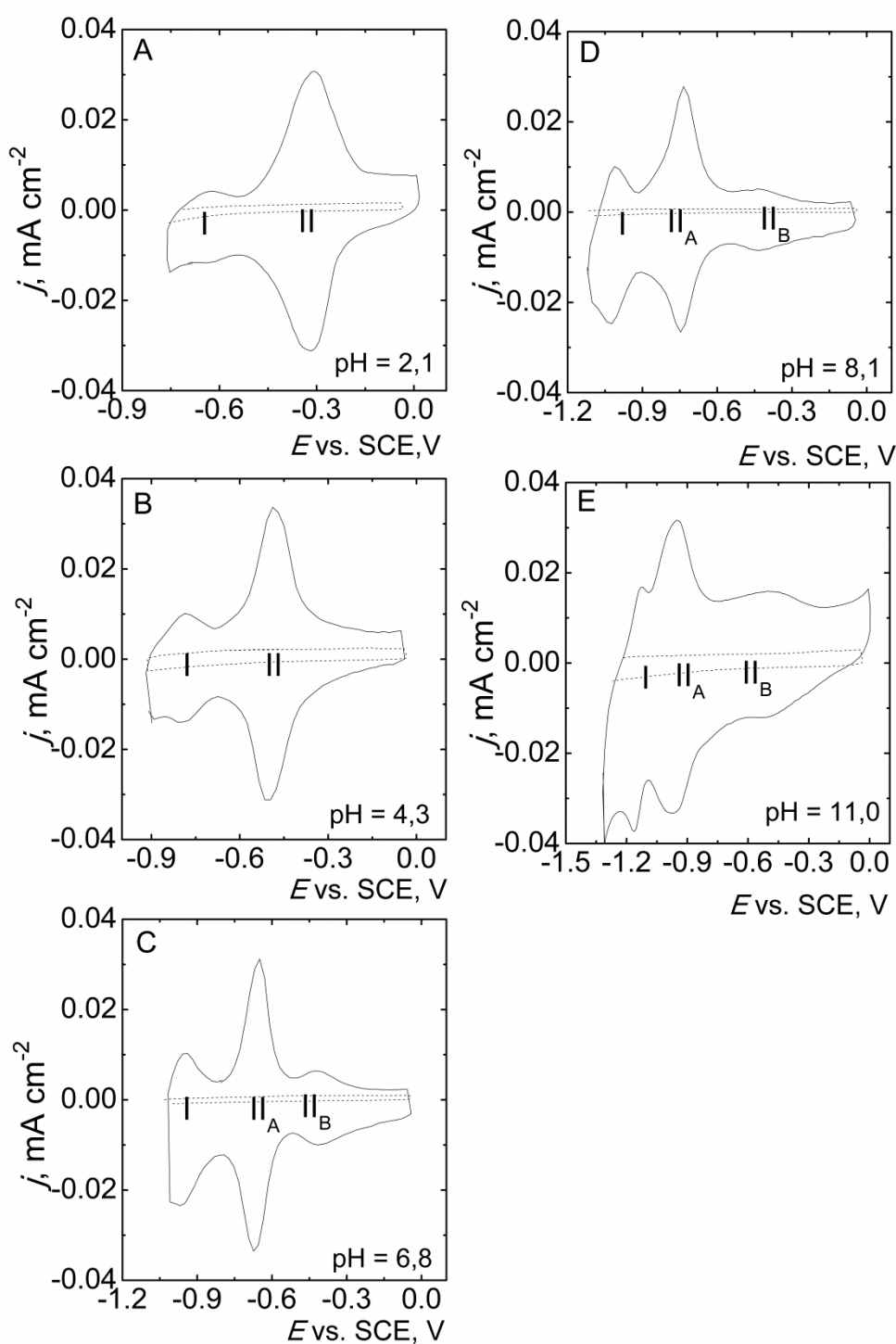
Páry píků označené I při potenciálu $-0,775$ V vs. SCE a II při potenciálu $-0,480$ V vs. SCE jsou přiřazené redoxním procesům na pyridinoporfyrázínátovém kruhu a jsou pH závislé, jak bude vysvětleno v následujícím pododdíle 4.2.4. Pár píku III při potenciálu $0,245$ V vs. SCE je pH nezávislý a odpovídá jednoelektronovému procesu na kobaltovém centru uvnitř makrocyclu podle rovnice (4.1). Tyto výsledky jsou v dobré shodě s literaturou [128].



Obr. 4.9 Cyklické voltamogramy HOPG (---) a HOPG/Co(I)Tmtppa (—) elektrod v potenciálovém rozsahu od $-0,9$ V do $0,5$ V vs. SCE v prostředí $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ fosfátového elektrolytu o $\text{pH} = 4,3$ při rychlosti vkládání potenciálu $0,1 \text{ V s}^{-1}$. Podmínky depozice: spontánní adsorpce, $30 \mu\text{l}$, $c_{\text{CoTmtppa}} = 1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, 60 min .

4.2.4 Vliv pH elektrolytu

Vliv prostředí na redoxní procesy pH závislých píků (I, II) byl studován cyklickou voltametrií (obr. 4.10) na HOPG/Co(I)Tmtppa elektrodě v porovnání s chováním nemodifikované HOPG elektrody.



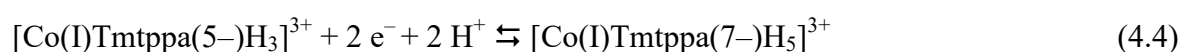
Obr. 4.10 Cyklické voltamogramy HOPG (---) a HOPG/Co(I)Tmtppa (—) elektrod v prostředí $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ fosfátového elektrolytu o $\text{pH} = 2,1$ v potenciálovém rozsahu od $-0,75 \text{ V}$ do $-0,05 \text{ V}$ (A), $\text{pH} = 4,3$ v potenciálovém rozsahu od $-0,9 \text{ V}$ do $-0,05 \text{ V}$ (B), $\text{pH} = 6,8$ v potenciálovém rozsahu od $-1,02 \text{ V}$ do $-0,05 \text{ V}$ (C), $\text{pH} = 8,1$ v potenciálovém rozsahu od $-1,12 \text{ V}$ do $-0,05 \text{ V}$ (D) a $\text{pH} = 11$ v potenciálovém rozsahu od $-1,30 \text{ V}$ až $-0,05 \text{ V}$ (E) při rychlosti ukládání potenciálu $0,1 \text{ V s}^{-1}$, všechny potenciály uvedeny proti SCE. Podmínky depozice: spontánní adsorpce, $30 \text{ }\mu\text{l}$, $c_{\text{CoTmtppa}} = 1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, 60 min .

S rostoucí hodnotou pH dochází k posunu potenciálu píku I směrem k negativním hodnotám se směrnici $-56,5$ mV na jednotku pH pro anodický pík a $-57,7$ mV na jednotku pH pro katodický pík (obr. 4.11, pík I) podle rovnic:

$$E_A [\text{mV}] = -56,5 [\text{mV}] \text{ pH} - 535,5 [\text{mV}] \quad (R = 0,9867) \quad (4.2)$$

$$E_K [\text{mV}] = -57,7 [\text{mV}] \text{ pH} - 548,4 [\text{mV}] \quad (R = 0,9752) \quad (4.3)$$

Pík I odpovídá dvouelektronové/dvouprotonové reakci podle rovnice:

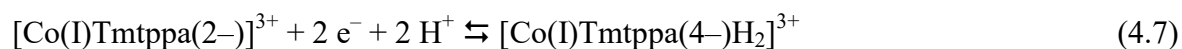


Při nízkém pH se píky II_A a II_B překrývají (obr. 4.10AB), k jejich rozdělení dochází při $\text{pH} > 5$ (obr. 4.10CDE). Se zvyšujícím pH dochází k posunu potenciálu píku II_A směrem k negativnějším hodnotám se směrnici $-71,9$ mV na jednotku pH pro anodický pík a $-71,0$ mV na jednotku pH pro katodický pík (obr. 4.11, pík II_A) podle rovnic:

$$E_A [\text{mV}] = -71,9 [\text{mV}] \text{ pH} - 158,7 [\text{mV}] \quad (R = 0,9957) \quad (4.5)$$

$$E_K [\text{mV}] = -71,0 [\text{mV}] \text{ pH} - 185,2 [\text{mV}] \quad (R = 0,9922) \quad (4.6)$$

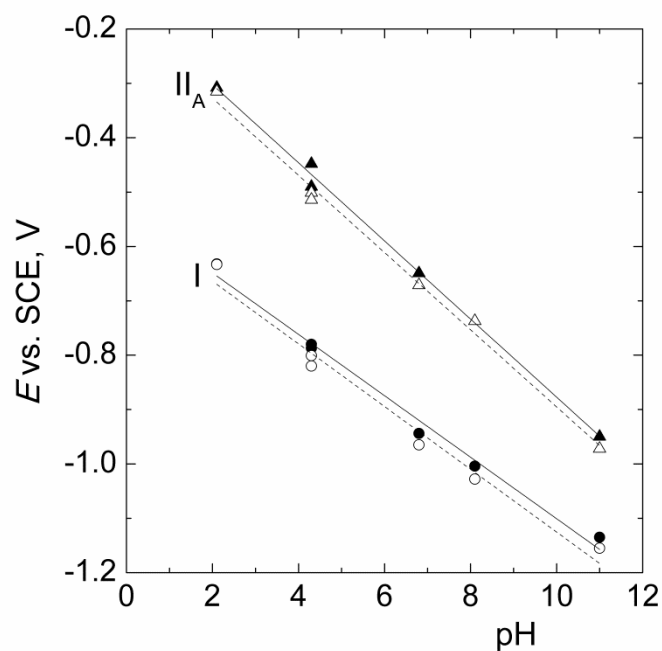
Pík II_A lze přiřadit dvouelektronovému/dvouprotonovému procesu na pyridinoporfyrizinátovém kruhu podle rovnice,



zatímco pík II_B představuje jedoelektronový proces na pyridinoporfyrizinátovém kruhu, který je pH nezávislý s potenciálem $-0,45$ V vs. SCE na jednotku pH podle rovnice



Tyto výsledky jsou v dobré shodě s literaturou uvádějící směrnice a -57 mV na jednotku pH a -73 mV na jednotku pH pro pík I a II_A [128].

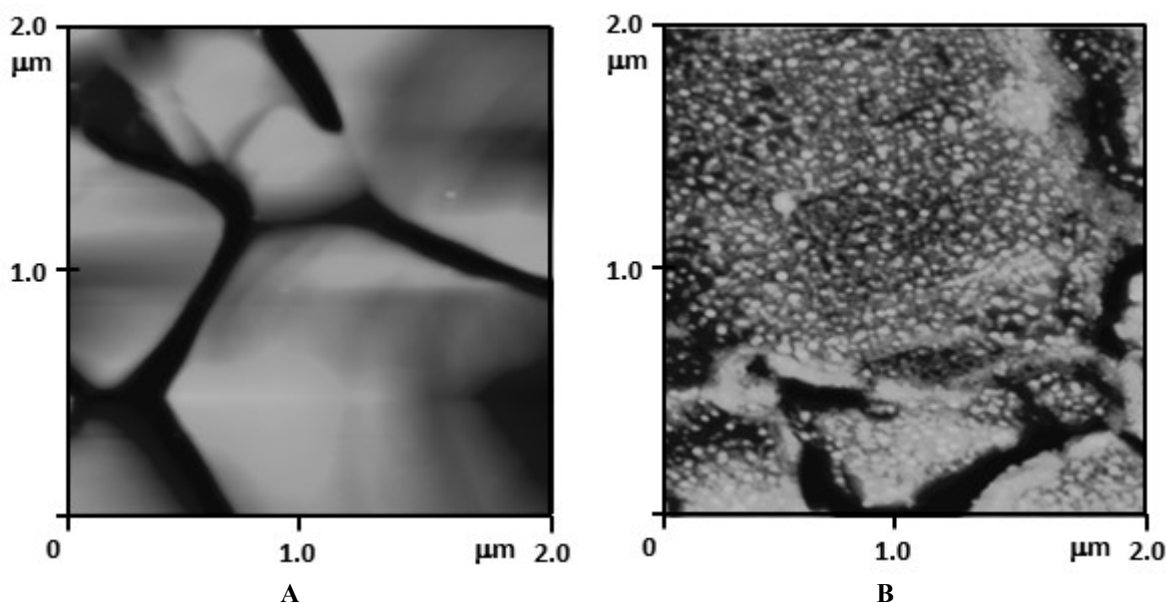


Obr. 4.11 Závislost anodického potenciálu píku I (●), II_A (▲) a katodického potenciálu píku I (○), II_A (△) na pH.

4.2.5 Vliv substrátu

Nanomorfologii připraveného filmu, elektrochemické vlastnosti, a tím i elektrokatalytické chování lze ovlivnit změnou substrátu [178]. Z toho důvodu byl kromě HOPG použit další substrát – anelované zlato Au(111).

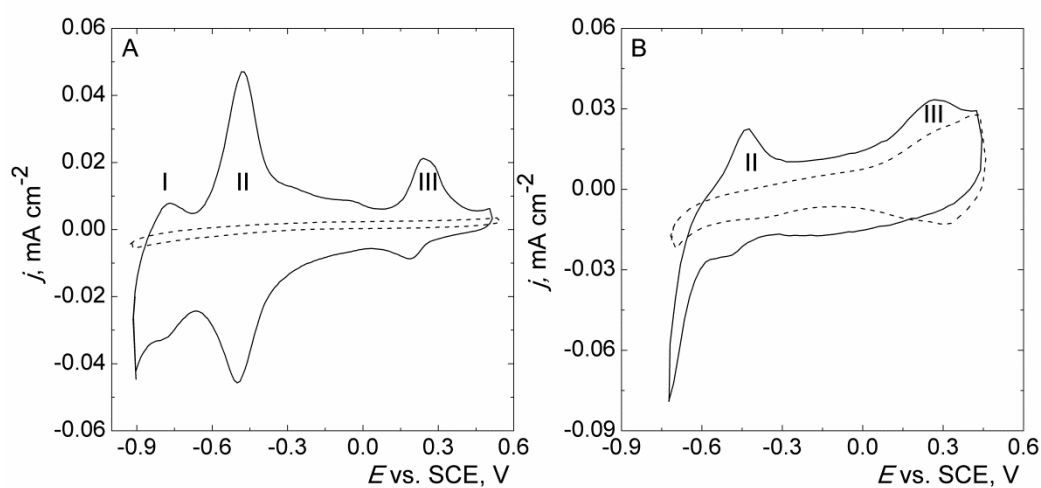
Jak bylo popsáno výše, bazální rovina HOPG (obr. 4.2, pododdíl 4.1.2) je tvořená plochami vícevrstvého grafenu. Povrch anelovaného zlata naproti tomu poskytuje relativně ploché oblasti tvořené doménami Au(111), jak je ukázáno na obr. 4.12A. Při použití Au(111) jako substrátu pro spontánní adsorpci pyridinoporfyrázínátu v argonu (obr. 4.12B) bylo zjištěno, že na rozdíl od substrátu HOPG nedochází ke spontánní redukci kobaltového centra. Vysvětlením je nižší hustota elektronů v povrchové vrstvě zlata tvořené zlatými oxidy [179, 180]. Při adsorpci pyridinoporfyrázínátu kobaltu na povrchu Au(111) dochází k jeho agregaci do zrn, která představují nukleační místa pro preferenční růst filmu (obr. 4.12B). Tato elektroda je v práci označována jako Au(111)/Co(II)Tmtppa.



Obr. 4.12 *Ex situ* AFM topografie povrchu Au(111) substrátu (A) a Au(111) substrátu modifikovaného spontánní adsorpcí v argonu (B). Podmínky depozice: spontánní adsorpce, 30 μl , $c_{\text{CoTmtpa}} = 1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, 60 min.

Cyklické voltamogramy Au(111) a Au(111)/Co(II)Tmtpa v potenciálovém rozmezí od $-0,70 \text{ V}$ do $0,45 \text{ V}$ v prostředí o $\text{pH} = 4,3$ při rychlosti vkládání potenciálu $0,1 \text{ V s}^{-1}$ (obr. 4.13B) jsou porovnány s elektrochemickým chováním HOPG a HOPG/Co(I)Tmtpa (obr. 4.13A). Elektrochemie komplexu adsorbovaného na substrátu Au(111) poskytuje pouze redoxní píky II a III při potenciálech $-0,43 \text{ V vs. SCE}$ a $0,27 \text{ V vs. SCE}$. Redoxní pár píku I nelze na Au(111)/Co(II)Tmtpa elektrodě pozorovat v důsledku souběhu s vylučováním vodíku. Charakterizace HOPG/Co(I)Tmtpa elektrody je popsána v předchozích pododdílech 4.2.3 a 4.2.4.

Anodický pík redoxního páru III elektrody Au(111)/Co(II)Tmtpa neodpovídá výhradně redoxní reakci kovového centra pyridinoporfyrinátového komplexu, jako je tomu v případě HOPG/Co(I)Tmtpa. V této oblasti potenciálu se vyskytují redoxní procesy sub-oxidů zlata vyskytující se na povrchu Au(111) [181, 182]. Přítomné sub-oxidy modifikují elektrickou dvojvrstvou, ovlivňují procesy přenosu náboje [183] a způsobují navýšení zbytkových proudů. Navíc, při zpětném cyklu probíhá rekonstrukce povrchu Au(111) [184, 185].



Obr. 4.13 Cyklické voltamogramy HOPG (----) a HOPG/Co(I)Tmtppa (—) elektrod v potenciálovém rozsahu od $-0,90$ V do $0,50$ V (A) a Au(111) (----) a Au(111)/Co(II)Tmtppa (—) elektrod v potenciálovém rozsahu od $-0,70$ V do $0,45$ V (B) v prostředí $0,1$ mol dm⁻³ fosfátového elektrolytu o pH = 4,3 při rychlosti vkládání potenciálu $0,1$ V s⁻¹, všechny potenciály uvedeny proti SCE. Podmínky depozice: spontánní adsorpce, 30 μ l, $c_{\text{CoTmtppa}} = 1 \times 10^{-4}$ mol dm⁻³, 60 min.

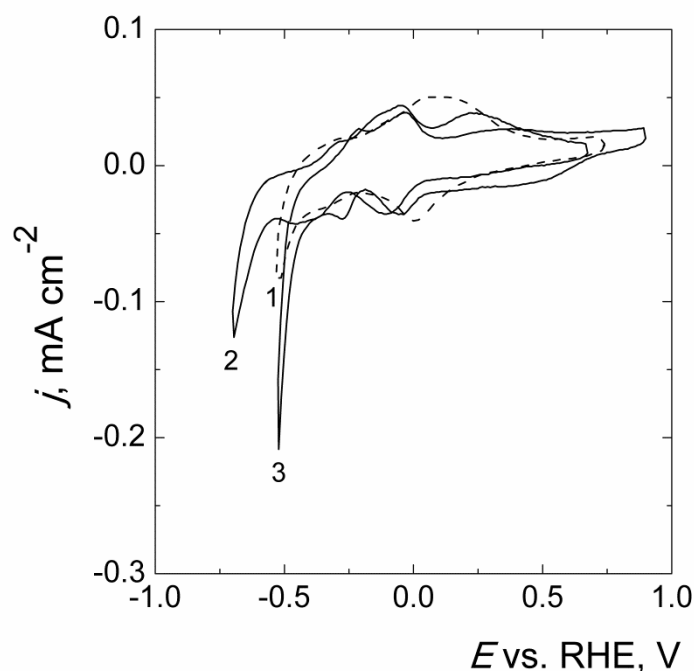
4.3 Elektrokatalytické vylučování vodíku

V tomto oddílu jsou shrnuty výsledky elektrokatalytického chování adsorbovaného pyridinoporfyrizinátového filmu na HOPG substrátu (HOPG/Co(I)Tmtppa) získané voltametrickými a chronoamperometrickými technikami vzhledem k vylučování vodíku v prostředí $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ fosfátového elektrolytu v přítomnosti $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ KCl v rozsahu $\text{pH} = 2,1\text{--}11,0$. Depozice mediátoru byla provedena spontánní adsorpcí na vzduchu ($30 \text{ }\mu\text{l}$, $c_{\text{CoTmtppa}} = 1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, $\text{pH} = 4,3$, po dobu 60 min).

4.3.1 Vliv pH na elektrokatalytickou aktivitu HOPG/Co(I)Tmtppa

Vliv pH na elektrokatalytické vylučování vodíku na HOPG/Co(I)Tmtppa byl studován cyklickou voltametrií (obr. 4.14), lineární voltametrií (obr. 4.15), chronoampérometrií (obr. 4.17) a chronocoulometrií (obr. 4.18).

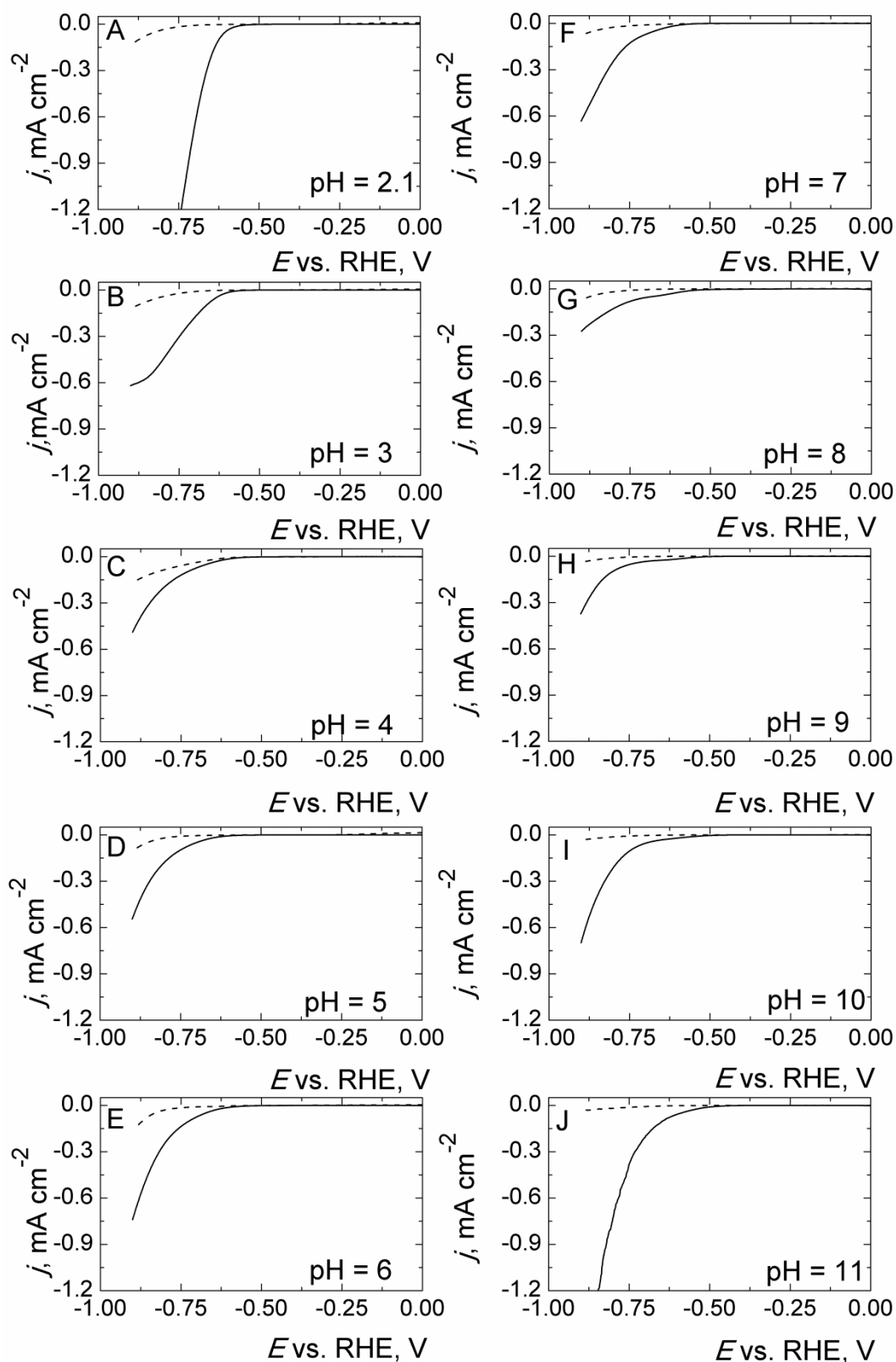
Elektrokatalytické chování HOPG/Co(I)Tmtppa elektrody bylo studováno cyklickou voltametrií (obr. 4.14) při rychlosti vkládání potenciálu $0,1 \text{ V s}^{-1}$ při $\text{pH} = 4,3$ (křivka 1), $\text{pH} = 8,0$ (křivka 2) a $\text{pH} = 11,0$ (křivka 3). Katalytická aktivita komplexu byla charakterizována velikostí přepětí při zvolené proudové hustotě $50 \text{ }\mu\text{A cm}^{-2}$ (μ_{50}). Nejvyšší aktivita HOPG/Co(I)Tmtppa elektrody byla dosažena při $\text{pH} = 11,0$ s přepětím $\mu_{50} = -0,43 \text{ V vs. RHE}$, následované $\mu_{50} = -0,47 \text{ V vs. RHE}$ při $\text{pH} = 4,3$ a $\mu_{50} = -0,59 \text{ V vs. RHE}$ při $\text{pH} = 8,0$.



Obr. 4.14 Cyklické voltamogramy HOPG/Co(I)Tmtppa elektrody v prostředí $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ fosfátového elektrolytu v přítomnosti $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ KCl o pH = 4,3 (---, křivka 1), pH = 8,0 (—, křivka 2) a pH = 11,0 (—, křivka 3) při rychlosti vkládání potenciálu $0,1 \text{ V s}^{-1}$, všechny potenciály uvedeny proti RHE. Podmínky depozice: spontánní adsorpce, $30 \text{ } \mu\text{l}$, $c_{\text{CoTmtppa}} = 1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, 60 min.

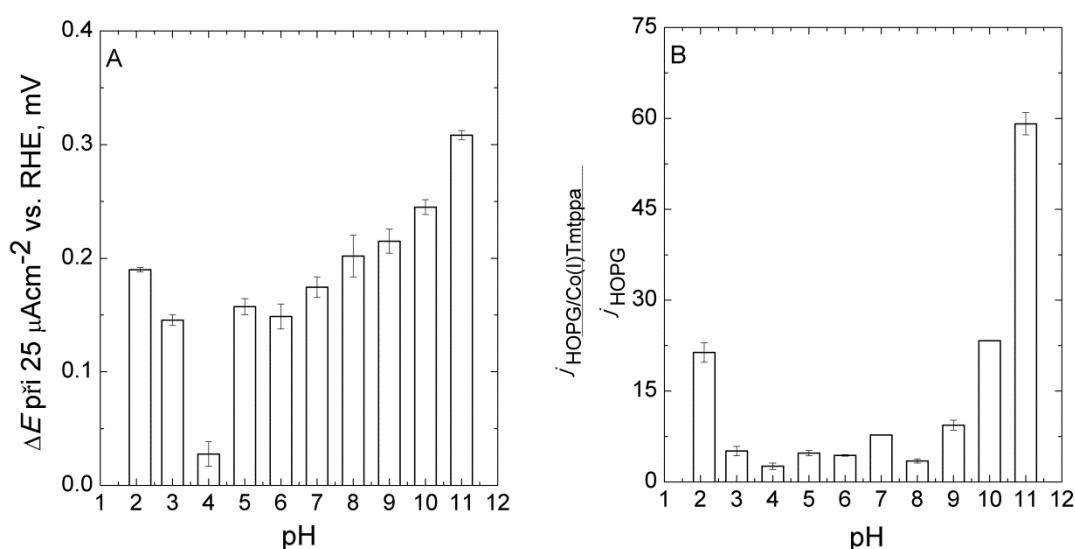
Elektrokatalytické chování komplexu bylo rovněž studováno lineární voltametrií při rychlosti vkládání potenciálu 5 mV s^{-1} v celém rozsahu pH od 2,1 do 11,0 (obr. 4.15). Katalytická aktivita HOPG/Co(I)Tmtppa elektrody v závislosti na pH prostředí byla porovnána s aktivitou nemodifikovaného HOPG substrátu ve stejném potenciálovém rozsahu od 0,0 V do $-0,9 \text{ V}$ vs. RHE.

Zatímco HOPG nevykazuje významné zvýšení proudových hustot v zásaditém prostředí a mírné zvýšení v kyselém prostředí v daném rozsahu potenciálů, v případě HOPG/Co(I)Tmtppa bylo zaznamenáno výrazné zvýšení proudových hustot a zároveň snížení přepětí vylučování vodíku, jak je ukázáno na obr. 4.15. Nejvyšší aktivita komplexu byla pozorována při pH = 2,1 a pH = 11,0.



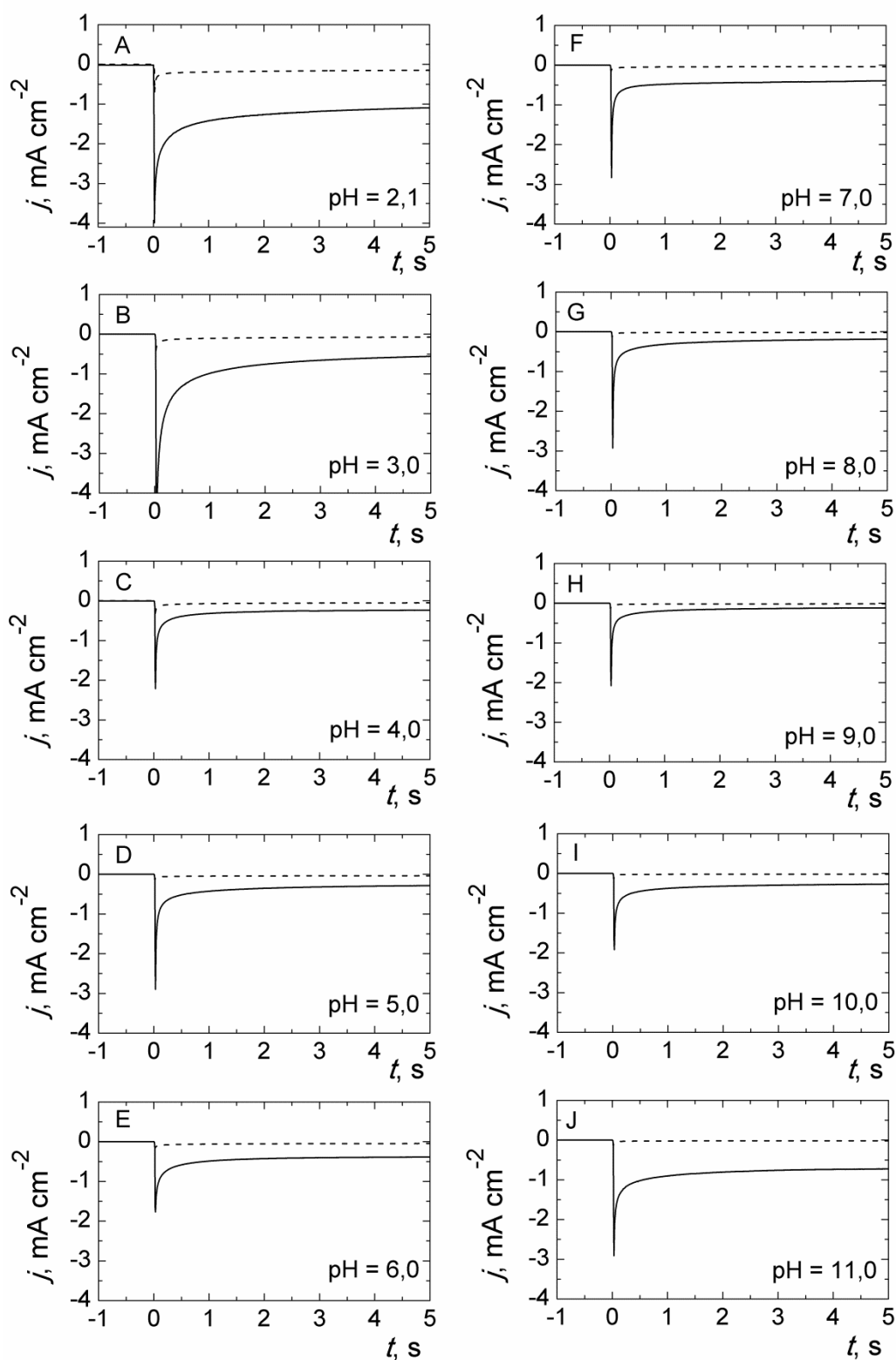
Obr. 4.15 Lineární voltametrie HOPG (----) a HOPG/Co(I)Tmtppa (—) elektrod v potenciálovém rozsahu od $-0,9$ do $0,0$ V v prostředí $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ fosfátového elektrolytu v přítomnosti $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ KCl při pH od 2,1 do 11,0 zaznamenané při rychlosti skenování 5 mV s^{-1} , všechny potenciály uvedeny proti RHE. Podmínky depozice: spontánní adsorpce, $30 \text{ } \mu\text{l}$, $c_{\text{CoTmtppa}} = 1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, 60 min.

Vliv pH na katalytickou aktivitu komplexu je dobře patrný z pH závislosti rozdílu elektrodových potenciálů (ΔE) modifikované elektrody a HOPG při proudové hustotě $25 \mu\text{A cm}^{-2}$ (obr. 4.16A) a poměrů jejich proudových hustot ($j_{\text{HOPG/Co(I)Tmtppa}}/j_{\text{HOPG}}$) při potenciálu $-0,9 \text{ V vs. RHE}$ (obr. 4.16B). Maximum katalytické aktivity bylo dosaženo v zásaditém prostředí při $\text{pH} = 11,0$, kdy HOPG/Co(I)Tmtppa elektroda vykazovala snížení přepětí o 300 mV a téměř 60-násobné zvýšení proudových hustot ve srovnání s nemodifikovaným HOPG. Významná aktivita komplexu byla dále pozorována při $\text{pH} = 2,1$ a $\text{pH} = 10,0$, kde zvýšení proudových hustot dosahovalo 20-ti resp. 23-násobku a snížení přepětí vodíku o 190 mV , resp. 250 mV .

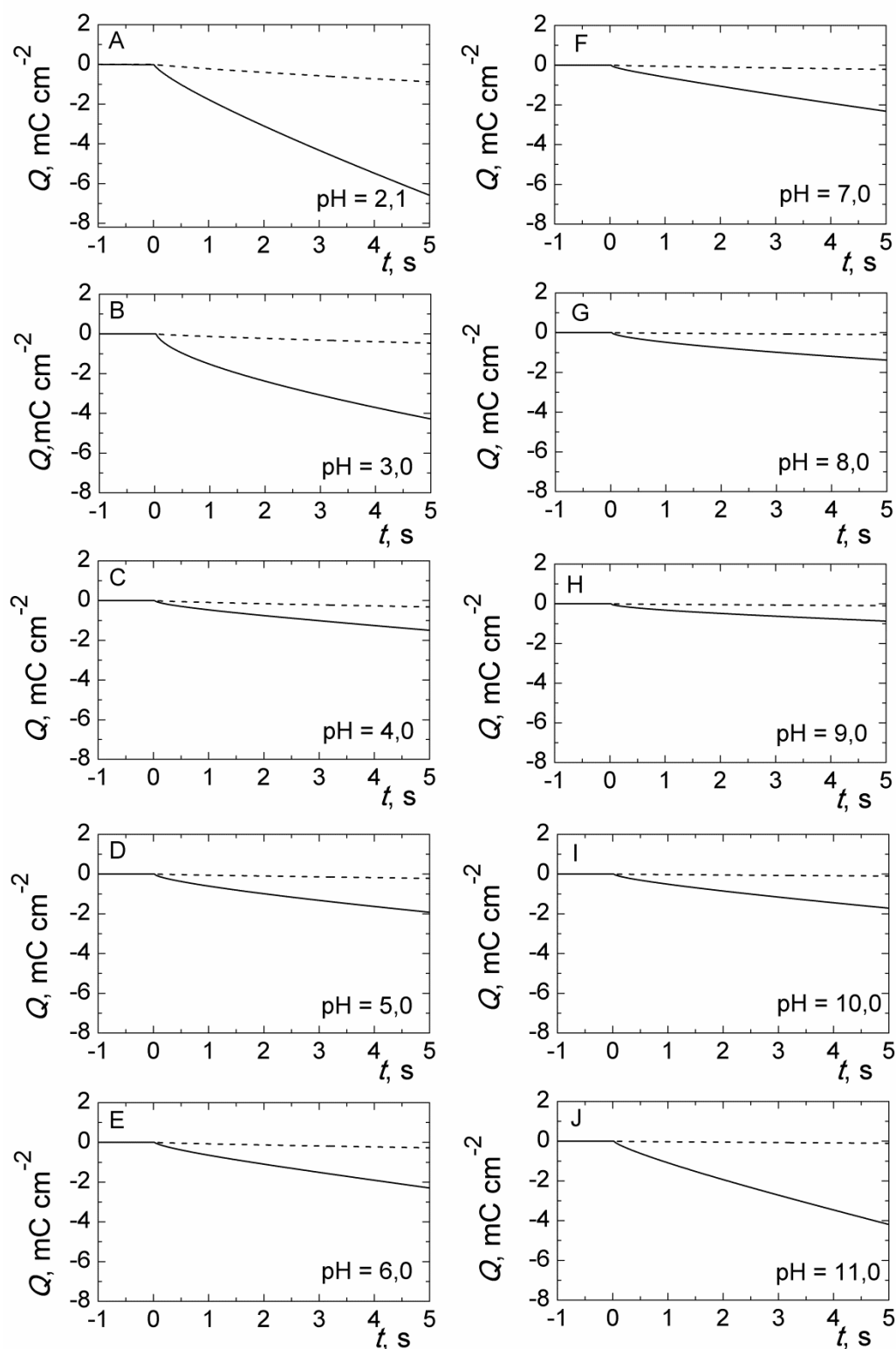


Obr. 4.16 Sloupcové grafy znázorňující vliv pH na elektrokatalytickou aktivitu Co(I)Tmtppa v reakcích vylučování vodíku jako rozdíl elektrodových potenciálů (ΔE) HOPG/Co(I)Tmtppa a HOPG při proudové hustotě $25 \mu\text{A cm}^{-2}$ (A), poměry proudových hustot ($j_{\text{HOPG/Co(I)Tmtppa}}/j_{\text{HOPG}}$) při potenciálu $-0,9 \text{ V vs. RHE}$ (B). Chybové úsečky odpovídají střední hodnotě a standardní odchylce.

Vliv pH na elektrokatalytické vylučování vodíku na HOPG/Co(I)Tmtppa elektrodě byl dále zkoumán chronoamperometrií a chronocoulometrií. Chronoamperometrické křivky (obr. 4.17) a odpovídající chronocoulometrické křivky (obr. 4.18) byly zaznamenávány s vloženým potenciálovým krokem: počáteční potenciál $E_i = 0,0 \text{ V vs. RHE}$ po dobu 1 s , konečný potenciál $E_f = -0,8 \text{ V vs. RHE}$ po dobu 5 s v rozmezí $\text{pH} = 2,1$ – $11,0$ na HOPG a HOPG/Co(I)Tmtppa elektrodách. Na HOPG/Co(I)Tmtppa byly zaznamenány zvýšené proudové i nábojové hustoty v celém rozsahu zkoumaného pH s maximem při $\text{pH} = 2,1$ a $\text{pH} = 11,0$.



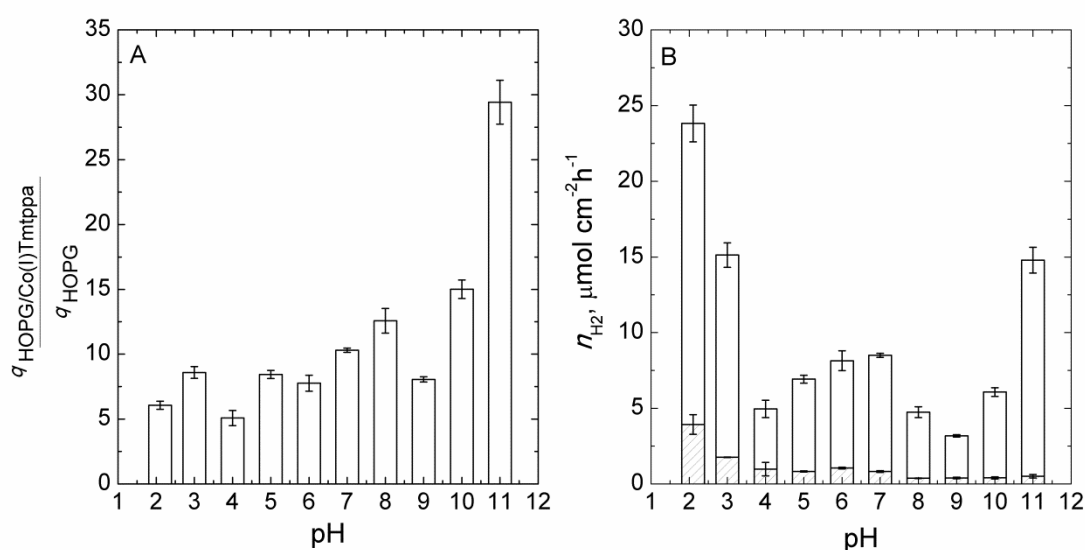
Obr. 4.17 Chronoamperometrické křivky pro HOPG (---) a HOPG/Co(I)Tmtpa (—) elektrod v reakcích vylučování vodíku. Podmínky měření: $E_i = 0,0$ V, $E_f = -0,8$ V vs. RHE, v prostředí $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ fosfatového elektrolytu v přítomnosti $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ KCl v rozmezí pH od 2,1 do 11,0. Podmínky depozice: spontánní adsorpce, $30 \text{ } \mu\text{l}$, $c_{\text{CoTmtpa}} = 1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, 60 min.



Obr. 4.18 Chronocoulometrické křivky pro HOPG (---) a HOPG/Co(I)Tmtppa (—) elektrod v reakcích vylučování vodíku. Podmínky měření: $E_i = 0,0$ V, $E_f = -0,8$ V vs. RHE v prostředí $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ fosfátového elektrolytu v přítomnosti $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ KCl v rozmezí pH od 2,1 do 11,0. Podmínky depozice: spontánní adsorpce, $30 \text{ } \mu\text{l}$, $c_{\text{CoTmtppa}} = 1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, 60 min.

Poměr hustot náboje ($q_{\text{HOPG/Co(I)Tmtppa}}/q_{\text{HOPG}}$) HOPG/Co(I)Tmtppa a HOPG elektrod získaný z chronocoulometrických křivek (obr. 4.18) v rozmezí pH = 2,1–11,0 je shrnut na obr. 4.19A. Poměry hustot náboje ukazují náhodné výkyvy v kyselém prostředí až do pH = 6,0. Mírné zvýšení aktivity mezi pH = 7,0–10,0 s lokálním poklesem při pH = 9,0 je následováno prudkým nárůstem při pH = 11,0, kde elektrokatalytická aktivita dosahuje přibližně 30-násobku hodnoty nemodifikované elektrody.

Podle Faradayova zákona je množství generovaného vodíku na elektrodě přímo úměrné celkovému náboji, který prošel obvodem [37]. Obr. 4.19B ukazuje množství plynného vodíku produkovaného na HOPG/Co(I)Tmtppa elektrodě za předpokladu 100% nábojové účinnosti vylučování vodíku v porovnání s HOPG při všech hodnotách pH. Je zřejmé, že nejvyšší produkce vodíku je dosažena při pH = 2,1, pH = 3,0 a pH = 11,0 na HOPG/Co(I)Tmtppa elektrodách, zatímco HOPG je aktivní vzhledem k vylučování vodíku zejména při nízkém pH.



Obr. 4.19 Elektrokatalytická aktivita HOPG/Co(I)Tmtppa elektrody v reakcích vylučování vodíku vyjádřená jako poměr nábojových hustot ($q_{\text{HOPG/Co(I)Tmtppa}}/q_{\text{HOPG}}$) (A) a množství vodíku vytvořené za hodinu na HOPG/Co(I)Tmtppa elektrodě (□) ve srovnání s HOPG (▨) (B). Chybové úsečky odpovídají střední hodnotě a standardní odchylce.

Výsledky všech použitých elektroanalytických metod shodně ukazují, že elektroda HOPG/Co(I)Tmtppa dosahuje nejvyšší elektrokatalytické aktivity při pH = 2,1 a pH = 11,0.

4.3.2 Mechanismus elektrokatalytického vylučování vodíku

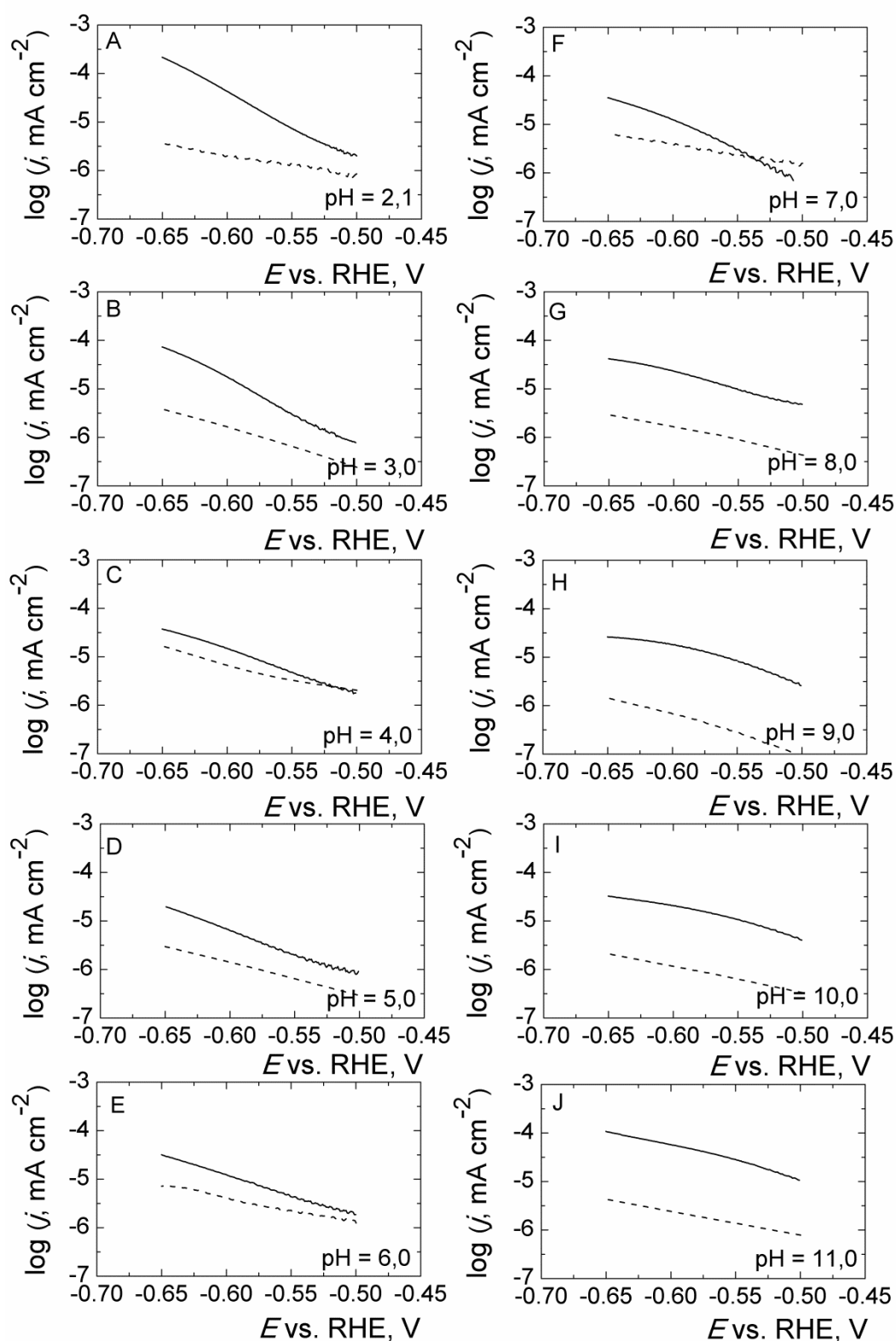
Pro porovnání elektrokatalytické aktivity a objasnění reakčního mechanismu v procesech týkajících se elektrolýzy vody (vylučování vodíku a kyslíku) a palivových článků (oxidace vodíku a redukce kyslíku) se obvykle používá Tafelova analýza. V této metodě je analyzována citlivost odezvy proudové hustoty v logaritmických souřadnicích proti aplikovanému potenciálu [186]. Lineární regresí voltametrických křivek (obr. 4.15) HOPG/Co(I)Tmtppa a HOPG elektrod ve stejném potenciálovém rozmezí od $-0,65$ do $-0,50$ V byly získány Tafelovy grafy (obr. 4.20), ze kterých byly vypočteny kinetické parametry zahrnující Tafelovu směrnici (b) [mV], výměnnou proudovou hustotu (j_0) [A cm^{-2}] a koeficient přenosu náboje (α) podle Tafelovy rovnice [33]:

$$\mu = a + b \log j \quad (4.9)$$

$$a = \frac{2.3RT}{\alpha F} \log j_0 \quad (4.10)$$

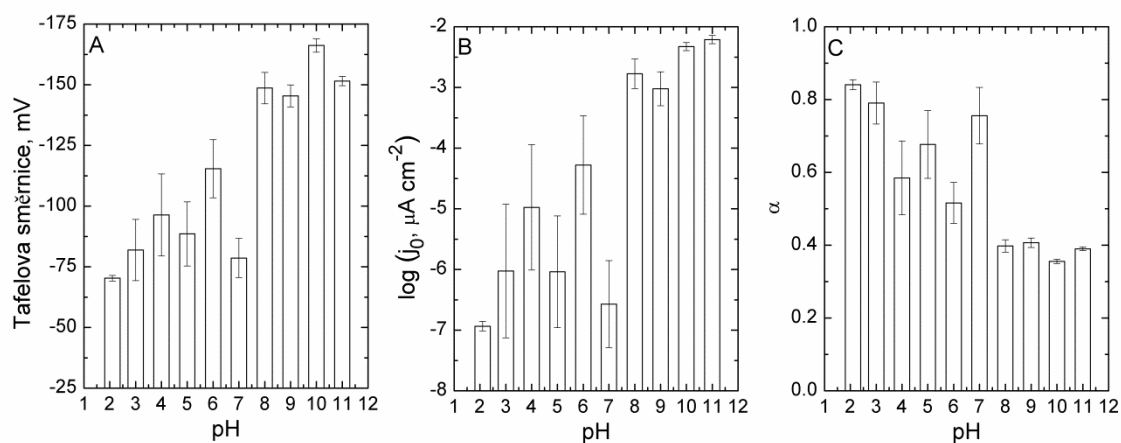
$$b = \frac{-2.3RT}{\alpha F} \quad (4.11)$$

kde μ je přepětí [V] definované jako potenciálový rozdíl mezi experimentálně pozorovaným potenciálem při definované proudové hustotě a termodynamicky určeným redukčním potenciálem vylučování vodíku, R je molární plynová konstanta [$8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$], T je termodynamická teplota [K], F je Faradayova konstanta [$96\,485 \text{ C mol}^{-1}$] a j je proudová hustota [A cm^{-2}] [32, 187].



Obr. 4.20 Lineární regrese voltametrických křivek HOPG (---) a HOPG/Co(I)Tmtppa (—) elektrod v potenciálovém rozsahu od $-0,65$ do $-0,50$ V v prostředí $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ fosfátového elektrolytu v přítomnosti $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ KCl v rozmezí pH od 2,1 do 11,0, všechny potenciály uvedeny proti RHE.

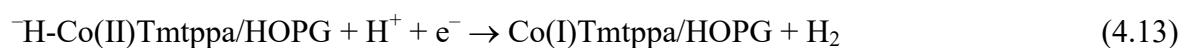
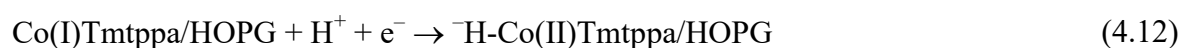
Hodnoty kinetických parametrů pro HOPG/Co(I)Tmtppa elektrody jsou shrnuty na obr. 4.21 ve formě sloupcových grafů v závislosti na pH prostředí.



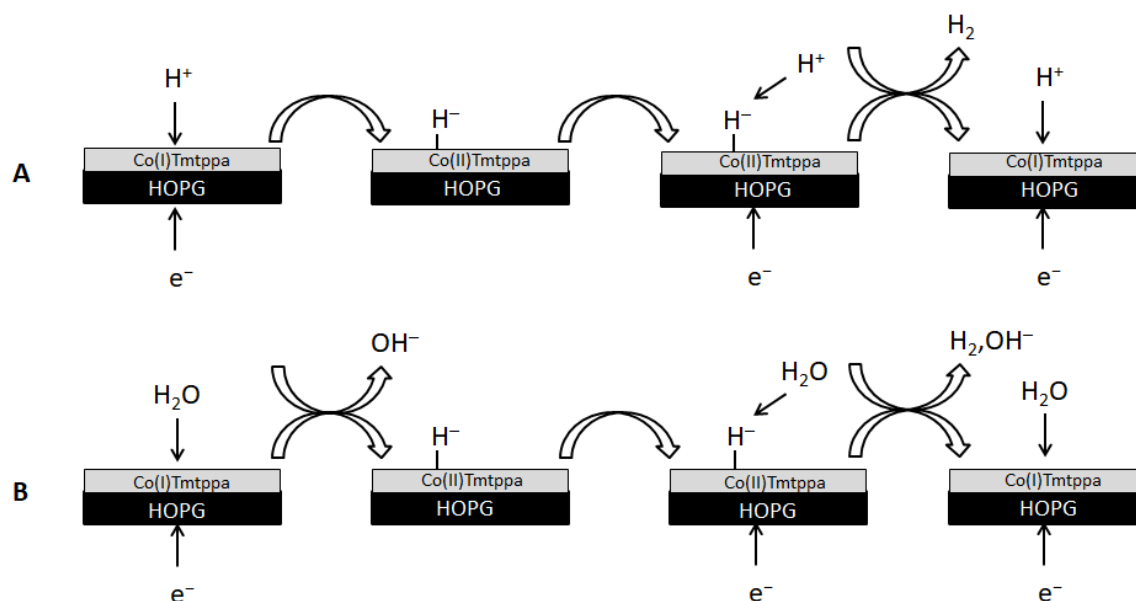
Obr. 4.21 Sloupcové grafy znázorňující vliv pH na Tafelovu směrnicí (A), výměnnou proudovou hustotu (B) a koeficient přenosu náboje (C) v reakcích vylučování vodíku na elektrodě HOPG/Co(I)Tmtppa. Chybové úsečky odpovídají střední hodnotě a standardní odchylce.

Tyto výsledky ukazují, že reakce vedoucí k vývoji vodíku na HOPG/Co(I)Tmtppa elektrodě poskytují v alkalickém prostředí o dva až čtyři řády vyšší hodnoty výměnných proudových hustot než v kyselém prostředí. Vyšší výměnná proudová hustota znamená vyšší rychlost přenosu elektronů s příznivou kinetikou HER, a tím i vyšší elektrokatalytické aktivity v alkalických elektrolytech. Z výsledků Tafelovy analýzy vyplývá, že vylučování vodíku probíhá prostřednictvím Volmerova-Heyrovského mechanismu. Na základě dosažených výsledků a literatury [115, 116, 122, 160] byl navržen následující mechanismus produkce vodíku katalyzované pyridinoporfyrinátovým komplexem [155].

V prvním kroku dochází k protonaci Co(I)Tmtppa za vzniku komplexu hydridového typu (rovnice 4.12), který ve druhém kroku reaguje s protonem z roztoku za vzniku molekuly vodíku (rovnice 4.13), což je ve shodě s dřívějšími studiemi prováděnými na ftalocyaninech kobaltu [115, 116].



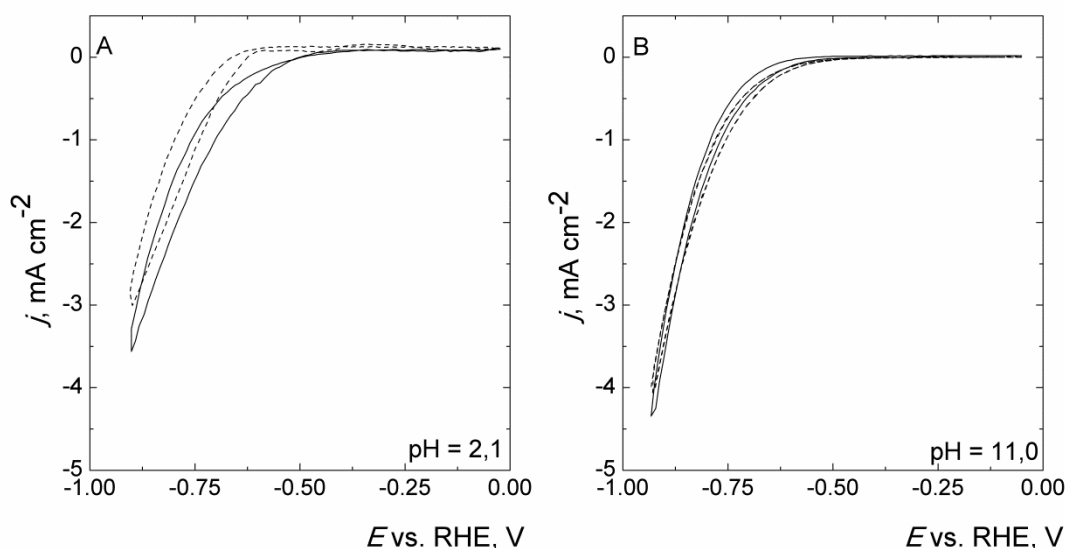
Je potřeba zdůraznit, že komplex hydridového typu v případě pyridinoporfyrinátu vzniká vazbou atomů vodíku na centrum kobaltu místo vazby na aza skupiny uvnitř makrocyklu [128], jak je typické pro ftalocyaninové komplexy. Protože při negativních potenciálech vzniká jako meziproduct HER i atomární vodík, bylo možné také uvažovat o jeho podílu na vzniku hydridového komplexu. Vznik komplexu hydridového typu je energeticky náročnější, a proto tento proces probíhá až při potenciálech v blízkosti redoxního píku I. Rychlost určujícím krokem je interakce vodíku s Co(I)Tmtppa . Elektrochemická desorpce vodíku v kyselých elektrolytech s nižšími hodnotami Tafelových směrnic ovlivňuje reakční kinetiku mnohem více než v alkalickém prostředí, kde Tafelova směrnice dosahuje vyšších hodnot. Tato pozorování jsou také potvrzena koeficientem přenosu náboje, který se blíží 0,5. Mechanismus elektrochemického vylučování vodíku katalyzovaného pyridinoporfyrinátovým komplexem je schematicky znázorněn na obr. 4.22.



Obr. 4.22 Schematické znázornění Volmerova-Heyrovského mechanismu vylučování vodíku katalyzovaného pyridinoporfyrinátovým komplexem deponovaným na HOPG elektrodě v kyselém (A) a zásaditém (B) prostředí.

4.3.3 Elektrokatalytická stabilita

Elektrokatalytická stabilita je významným požadavkem pro každý katalyzátor. Stabilita adsorbovaného filmu při vylučování vodíku byla testována v průběhu 1000 voltametrických cyklů v rozmezí potenciálů od $-0,05$ V do $-0,95$ V vs. RHE v kyselém prostředí při $\text{pH} = 2,1$ (obr. 4.23A) a v alkalickém prostředí při $\text{pH} = 11,0$ (obr. 4.23B) při rychlosti vkládání potenciálů $0,1 \text{ V s}^{-1}$. Bylo zjištěno, že v kyselém prostředí vzrůstá proudová hustota přibližně o 20 % a přepětí se snižuje přibližně o 100 mV při proudové hustotě $-0,1 \text{ mA cm}^{-2}$, zatímco v alkalickém prostředí byla pozorována 8% odchylka proudové hustoty a přepětí o 20 mV při $-0,1 \text{ mA cm}^{-2}$. Tyto výsledky ukazují dobrou elektrokatalytickou stabilitu katalyzátoru při vylučování vodíku.

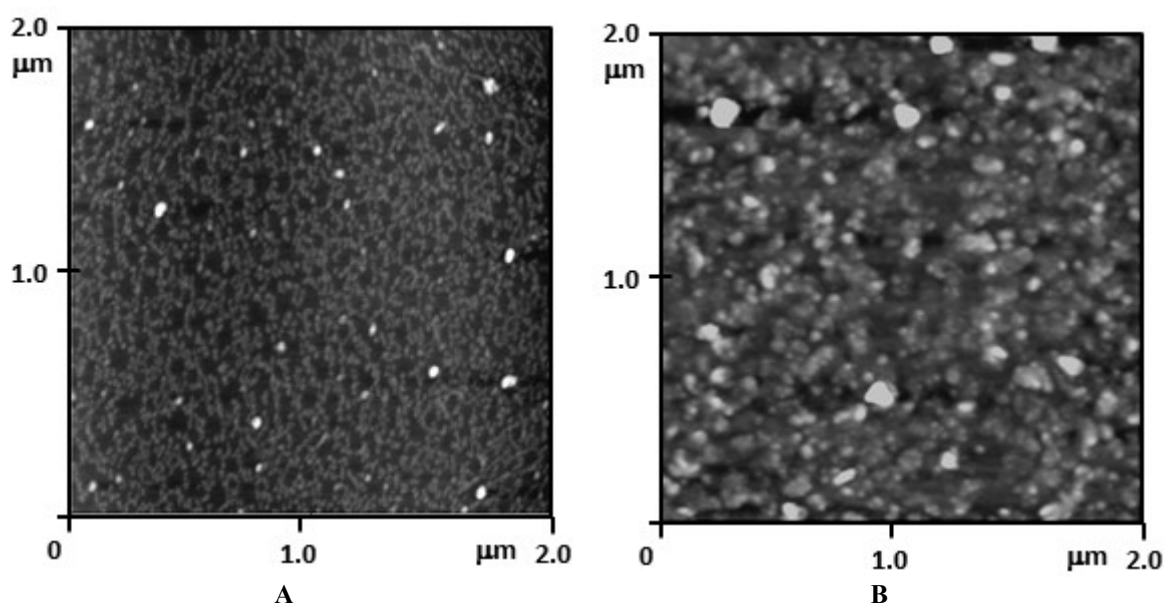


Obr. 4.23 Cyklické voltamogramy ilustrující elektrokatalytickou stabilitu HOPG/Co(I)Tmtppa elektrody v reakci vylučování vodíku v prostředí $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ fosfátového elektrolytu v přítomnosti $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ KCl při $\text{pH} = 2,1$ (A) a $\text{pH} = 11,0$ (B). Voltametrické křivky zaznamenané před (---) a po (—) 1000 cyklech v rozmezí potenciálů od $-0,05$ V do $-0,95$ V při rychlosti vkládání potenciálů $0,1 \text{ V s}^{-1}$, všechny potenciály uvedeny proti RHE. Podmínky depozice: spontánní adsorpce, $30 \mu\text{l}$, $c_{\text{CoTmtppa}} = 1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, 60 min.

Nanomorfologie CoTmtppa filmu zobrazená *ex situ* AFM po 1000 voltametrických cyklech ukazuje na přeskupení pyridinoporfyrázinátového filmu, jak je znázorněno na (obr. 4.24). Rozdíl mezi nanomorfologií čerstvě připraveného filmu (pododdíl 4.1.2, obr. 4.3) a nanomorfologií filmu po 1000 voltametrických cyklech (obr. 4.24) lze vysvětlit

restrukturalizací filmu na povrchu elektrody v důsledku opakovaného lokálního rozpouštění, následné redepozice a agregace. Oxidovaná forma komplexu Co(II)Tmtppa je dobře rozpustná ve vodě, stabilní v kyselém prostředí a nestabilní v silně zásaditém prostředí. Na druhou stranu redukovaná forma komplexu Co(I)Tmtppa je nerozpustná ve vodě, je vysoce stabilní v alkalických elektrolytech a její povrchová elektrochemie se nemění ani při $\text{pH} = 12,0$ [140].

Změnu nanomorfologie po 1000 voltametrických cyklech odrážela i změna parametrů drsnosti *RMS* a *ISAD*: v kyselém prostředí poklesly parametry drsnosti téměř na polovinu z $1,08 \pm 0,01 \text{ nm}$ na $0,62 \pm 0,12 \text{ nm}$ a z $0,56 \pm 0,39 \%$ na $0,31 \pm 0,05 \%$, zatímco v zásaditém prostředí díky agregaci vzrostly na $7,05 \pm 0,14 \text{ nm}$ a $10,29 \pm 0,12 \%$. V této souvislosti je nutno zdůraznit, že vliv pH na agregaci porfyrinů ovlivňuje i jejich pK , složení elektrolytu a iontová síla roztoku [188, 189].



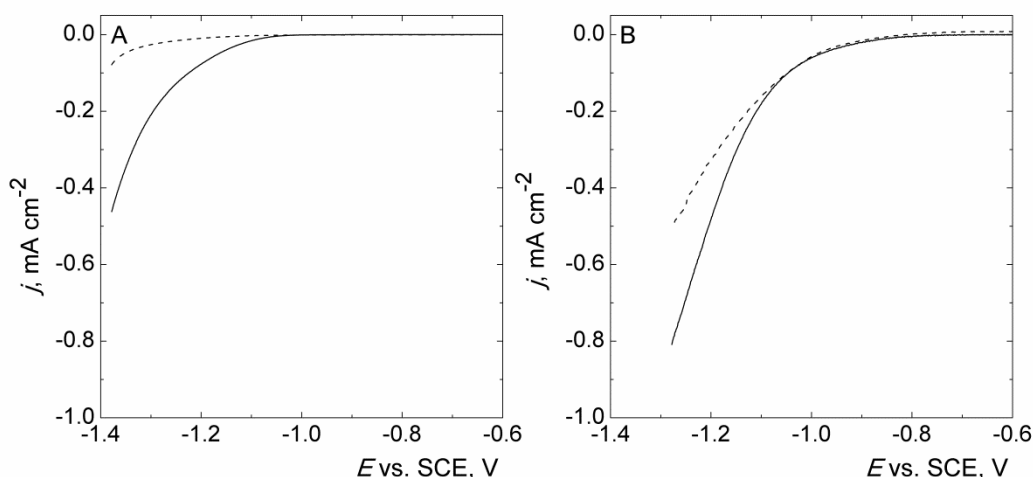
Obr. 4.24 *Ex situ* AFM topografie povrchu Co(I)Tmtppa filmu po 1000 voltametrických cyklech v prostředí $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ fosfátového elektrolytu v přítomnosti $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ KCl o $\text{pH} = 2,1$ (A) a $\text{pH} = 11,0$ (B). Podmínky depozice: spontánní adsorpce, $30 \text{ }\mu\text{l}$, $c_{\text{CoTmtppa}} = 1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, 60 min.

4.3.4 Vliv substrátu

Jak bylo ukázáno v pododdílu 4.2.5, substrát ovlivňuje nanomorfologii i elektrochemické chování deponovaného pyridinoporfyrázínátového filmu. Proto byl rovněž studován vliv substrátu na elektrokatalytické vlastnosti mediátoru.

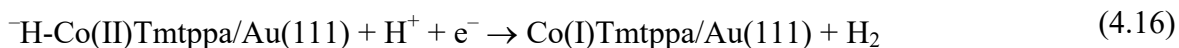
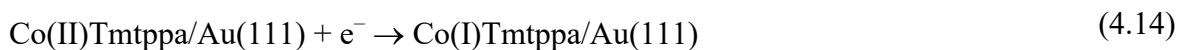
Obr. 4.25 ukazuje srovnání křivek lineární voltametrie Au(111)/Co(II)Tmtppa a nemodifikované Au(111) elektrody (obr. 4.25B) s LSV křivkami HOPG/Co(I)Tmtppa elektrody a nemodifikované HOPG elektrody (obr. 4.25A) při $\text{pH} = 4,3$ při rychlosti vkládání potenciálu 5 mV s^{-1} . Katalytická aktivita pyridinoporfyrázínátového filmu byla charakterizována přepětím vodíku při proudové hustotě $50 \mu\text{A cm}^{-2}$ a dále proudovou hustotou při potenciálu $-1,25 \text{ V vs. SCE}$. Adsorpce pyridinoporfyrázínátového komplexu na Au(111) způsobila snížení přepětí o 15 mV a 1,5-násobné zvýšení proudové hustoty, zatímco na HOPG/Co(I)Tmtppa elektrodě došlo ke snížení přepětí o 190 mV a 9-násobnému zvýšení proudu ve srovnání s nemodifikovanými substráty.

Z křivek lineární voltametrie, podobně jako z cyklických voltamogramů na obr. 4.13 (pododdíl 4.2.5) vyplývá, že na Au(111) elektrodě dochází k vylučování vodíku při pozitivnějším potenciálu než na HOPG. Vlivem synergického katalytického účinku pyridinoporfyrázínátového komplexu s Au(111) [190] je přepětí vylučování vodíku na Au(111)/Co(II)Tmtppa elektrodě o 175 mV nižší než na HOPG/Co(I)Tmtppa při proudové hustotě $50 \mu\text{A cm}^{-2}$.



Obr. 4.25 Lineární voltamogramy HOPG (---) a HOPG/Co(I)Tmtppa (—) elektrod v potenciálovém rozsahu od $-0,6$ do $-1,38$ V (A) a Au(111) (---) a Au(111)/Co(II)Tmtppa (—) elektrod v potenciálovém rozsahu od $-0,6$ do $-1,28$ V (B) v prostředí $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ fosfátového elektrolytu v přítomnosti $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ KCl ($\text{pH} = 4,3$) při rychlosti vkládání potenciálů 5 mV s^{-1} , všechny potenciály uvedeny proti SCE. Podmínky depozice: spontánní adsorpce, $30 \mu\text{l}$, $c_{\text{CoTmtppa}} = 1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, 60 min .

Rovnice (4.14) až (4.16) popisují pravděpodobný mechanismus generování vodíku katalyzované pyridinoporfyrázínátovým komplexem deponovaným na Au(111) substrátu. Ve srovnání s mechanismem probíhajícím na HOPG/Co(I)Tmtppa dochází na Au(111) nejprve k elektrochemické redukci Co(II)Tmtppa na Co(I)Tmtppa (rovnice 4.14). V následném ději, který je již totožný, dochází k protonaci redukováného komplexu Co(I)Tmtppa za vzniku komplexu hydridového typu (rovnice 4.15), který v dalším kroku, při negativnějším potenciálu, reaguje s protonem z roztoku za vzniku molekuly vodíku (rovnice 4.16).



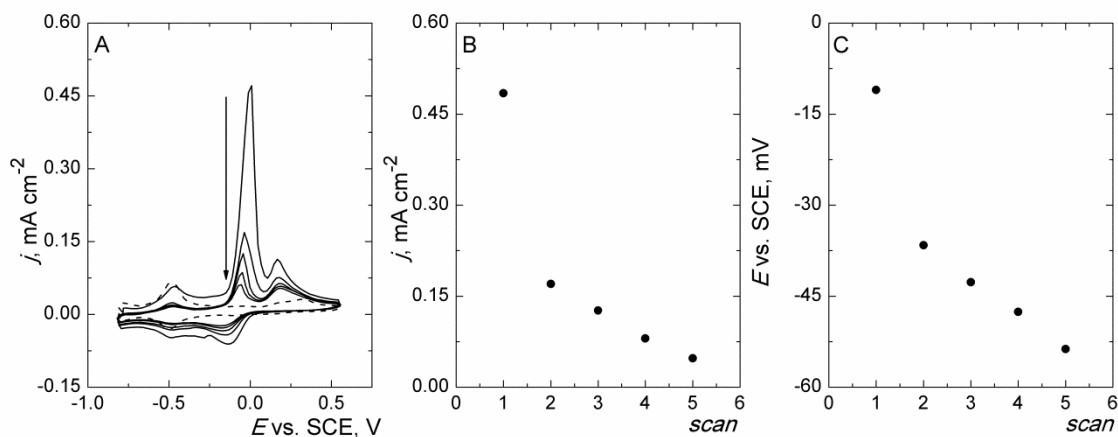
4.4 Elektrokatalytická oxidace elektrochemicky generovaného vodíku

V tomto oddílu je představena elektrokatalytická aktivita pyridinoporfyrizinátového komplexu adsorbovaného na bazální rovině HOPG vzhledem k oxidaci chronoamperometricky generovaného vodíku v prostředí $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ fosfátového elektrolytu v přítomnosti $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ KCl v rozsahu pH od 2,1 do 11,0. Vodík vytvořený chronoamperometricky na elektrodě s redukováným komplexem Co(I)Tmtppa je v následujícím kroku elektrochemicky oxidován na téže elektrodě. Depozice mediátoru byla provedena spontánní adsorpcí na vzduchu ($30 \text{ } \mu\text{l}$, $c_{\text{CoTmtppa}} = 1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, pH = 4,3, po dobu 60 min).

Cyklický voltamogram oxidace vodíku při rychlosti vkládání potenciálu $0,1 \text{ V s}^{-1}$, který byl chronoamperometricky generován po dobu jedné hodiny na HOPG/Co(I)Tmtppa elektrodě při potenciálu $-0,8 \text{ V vs. SCE}$ v prostředí o pH = 4,3, je ukázán na obr. 4.26A. Následné cyklické voltamogramy v rozsahu potenciálů od $-0,8 \text{ V}$ do $0,55 \text{ V vs. SCE}$ zachycují pík oxidace předgenerovaného vodíku, jeho postupné snižování (obr. 4.26B) a posun k negativnějším potenciálům (obr. 4.26C) v důsledku jeho postupného vyčerpávání z pyridinoporfyrizinátového komplexu. Pomalejší kinetika tvorby komplexu hydridového typu vyžaduje vkládání konstantního negativního potenciálu po určitou dobu potřebnou k akumulaci vodíku. Z tohoto důvodu dochází při kontinuálním cyklováním rychlostí $0,1 \text{ V s}^{-1}$ k postupnému snižování píku oxidace vodíku, protože vodík není dostatečně nahrazován prodlevou na negativním potenciálu. Z důvodu pomalé kinetiky nedochází ani ke kvantitativní oxidaci předakumulovaného vodíku během jediného voltametrického cyklu.

Cyklický voltamogram (obr. 4.26A) ukazuje tři oxidační píky s potenciály při $-0,480 \text{ V vs. SCE}$ odpovídající oxidaci pyridinoporfyrizinátového kruhu (pododdíl 4.2.3, pík II), dále při $-0,011 \text{ V vs. SCE}$ přiřazený oxidaci atomů vodíku a při $0,230 \text{ V vs. SCE}$ připadající oxidaci kobaltu (pododdíl 4.2.3 pík III). Oxidace vodíku začíná při $-0,100 \text{ V vs. SCE}$ a maximální proudová hustota $0,480 \text{ mA cm}^{-2}$ je dosažena při potenciálu $-0,010 \text{ V vs. SCE}$. Při zpětném katodickém směru se objevují dva redukční

píky s potenciály při $-0,130$ V vs. SCE a $-0,480$ V vs. SCE odpovídající zpětné redukci kobaltu a pyridinoporfyrizinátového kruhu. V reverzním katodickém směru není v daném potenciálovém okně pozorován odpovídající pík redukce vodíku, neboť k redukci dochází až při negativnějších potenciálech, jak je popsáno v oddílu 4.3. Tento děj lze tedy považovat za ireverzibilní.

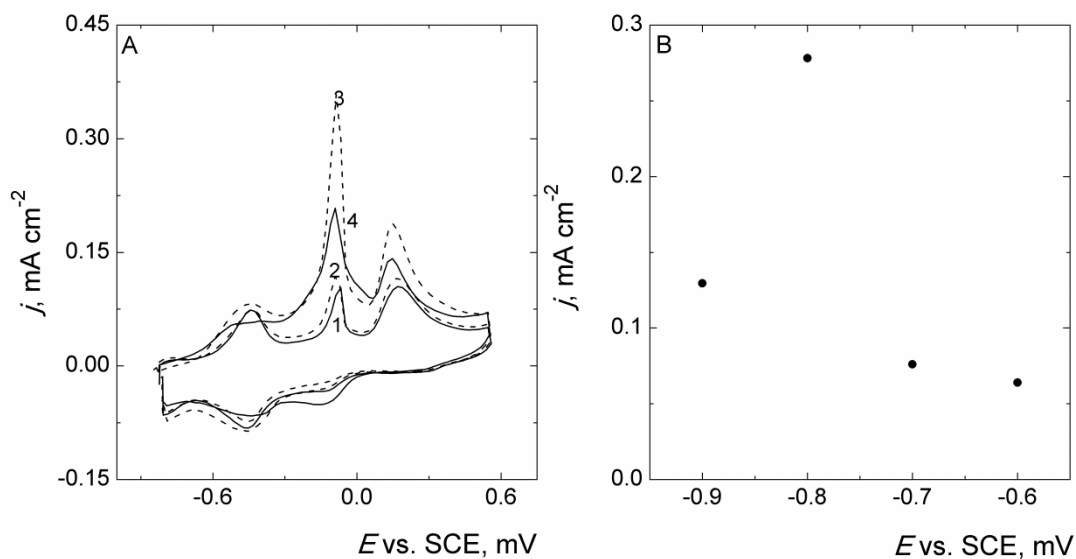


Obr. 4.26 (A) Cyklické voltamogramy oxidace vodíku na HOPG/Co(I)Tmtppa elektrodě v prostředí $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ fosfátového elektrolytu v přítomnosti $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ KCl při pH = 4,3 v rozsahu potenciálů od $-0,80$ do $0,55$ V při rychlosti vkládání potenciálů $0,1 \text{ V s}^{-1}$. Vodík byl generován chronoamperometricky při potenciálu $-0,80$ V po dobu 60 minut. Závislost proudové hustoty (B) a posunu potenciálů (C) anodického píku oxidace vodíku na počtu vkládaných cyklů. Všechny potenciály jsou vztaženy k SCE. Podmínky depozice: spontánní adsorpce, $30 \text{ } \mu\text{l}$, $c_{\text{CoTmtppa}} = 1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, 60 min.

V následujících pododdílech jsou studovány parametry ovlivňující elektrokatalytickou oxidaci vodíku.

4.4.1 Vliv potenciálu generování vodíku

Jedním z parametrů ovlivňujících elektrokatalytickou oxidaci vodíku je potenciál, při kterém je chronoamperometricky prováděna akumulace vodíku ve filmu Co(I)Tmtppa při pH = 4,3. Obr. 4.27A ukazuje cyklické voltamogramy oxidace vodíku v potenciálovém rozsahu od $-0,80$ V do $0,55$ V předakumulovaného po dobu 30 minut při potenciálech $-0,60$ V (křivka 1), $-0,70$ V (křivka 2), $-0,80$ V (křivka 3) a $-0,90$ V (křivka 4), všechny potenciály jsou proti SCE. Závislost proudové hustoty oxidace vodíku na potenciálu jeho generování je na obr. 4.27B.



Obr. 4.27 (A) Cyklické voltamogramy oxidace vodíku na HOPG/Co(I)Tmtppa elektrodě zaznamenané v rozsahu potenciálů $-0,80$ až $0,55$ V při rychlosti vkládání potenciálů $0,1 \text{ V s}^{-1}$ v prostředí $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ fosfátového elektrolytu v přítomnosti $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ KCl ($\text{pH} = 4,3$). Vodík byl generován chronoamperometricky při potenciálu $-0,60$ V (—, křivka 1), $-0,70$ V (- - -, křivka 2), $-0,80$ V (- - -, křivka 3) a $-0,90$ V (—, křivka 4) po dobu 30 minut. (B) Závislost proudové hustoty anodického píku oxidace vodíku na potenciálu jeho akumulace. Potenciály jsou vztaženy k SCE. Podmínky depozice: spontánní adsorpce, $30 \text{ } \mu\text{l}$, $c_{\text{CoTmtppa}} = 1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, 60 min.

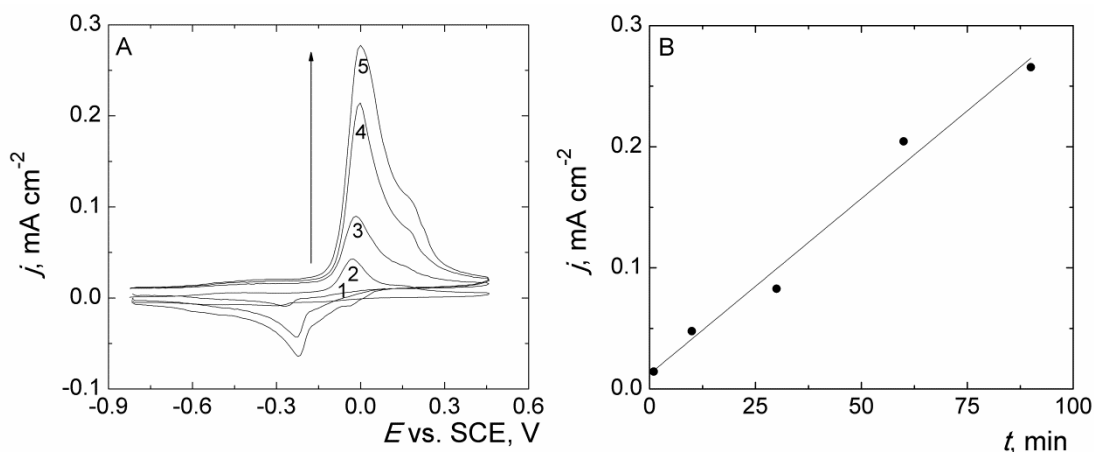
Z obr. 4.27 vyplývá, že optimální potenciál, při kterém bylo dosaženo největší proudové hustoty oxidace vodíku je $-0,80 \text{ V vs. SCE}$. Z poklesu proudové odezvy při potenciálech $-0,60 \text{ V}$ a $-0,70 \text{ V vs. SCE}$ vyplývá, že při potenciálech pozitivnějších než $-0,80 \text{ V vs. SCE}$ dochází ke snížení množství vodíku akumulovaného v pyridinoporfyrázinátovém komplexu kobaltu. Snížení oxidačního píku po generování vodíku při potenciálu $-0,90 \text{ V vs. SCE}$ může být vysvětleno počínajícím vznikem plynného molekulárního vodíku (H_2) a tedy úbytkem koncentrace vodíku vázaného v komplexu hydridového typu využitelného pro následnou oxidační reakci. Dále je možné pozorovat (obr. 4.27A), že potenciál, při kterém probíhá akumulace vodíku na elektrodě, nemá žádný vliv na potenciál píku jeho oxidace, což svědčí o neovlivněné kinetice reakce.

4.4.2 Vliv doby generování vodíku

Vliv doby generování vodíku na velikost proudu oxidace v prostředí o $\text{pH} = 4,3$ je ukázán na obr. 4.28A. Generování vodíku bylo provedeno při potenciálu $-0,8 \text{ V vs. SCE}$

v rozmezí od 1 do 90 minut. Závislost proudových hustot oxidace vodíku na době generování (obr. 4.28B) byla lineární podle rovnice (4.17):

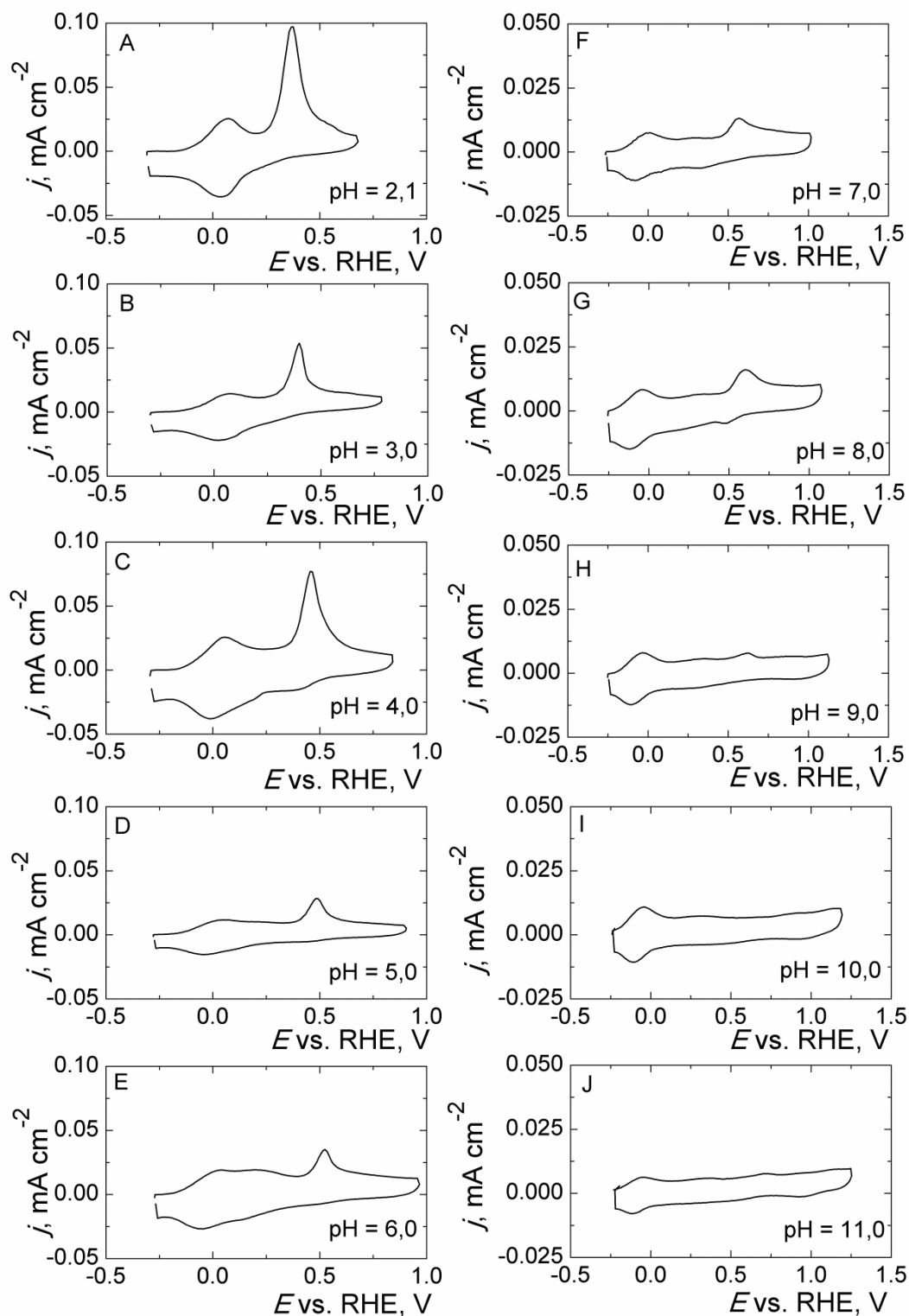
$$j \text{ [mA cm}^{-2}] = 2,9 \times 10^{-3} \text{ [mA cm}^{-2} \text{ s}^{-1}] t \text{ [s]} + 12,3 \times 10^{-3} \text{ [mA cm}^{-2}] \quad (R = 0,9797) \quad (4.17)$$



Obr. 4.28 (A) Cyklické voltamogramy oxidace vodíku na HOPG/Co(I)Tmtppa elektrodě v rozsahu potenciálů $-0,80$ až $0,45$ V při rychlosti vkládání potenciálů $0,1 \text{ V s}^{-1}$ v prostředí $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ fosfátového elektrolytu v přítomnosti $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ KCl ($\text{pH} = 4,3$). Vodík byl generován chronoamperometricky při potenciálu $-0,80$ V po dobu 5 minut (křivka 1), 10 minut (křivka 2), 30 minut (křivka 3), 60 minut (křivka 4) a 90 minut (křivka 5). (B) Závislost proudové hustoty anodického píku oxidace vodíku na době generování vodíku. Potenciály jsou vztaženy k SCE. Podmínky depozice: spontánní adsorpce, $30 \text{ }\mu\text{l}$, $c_{\text{CoTmtppa}} = 1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, 60 min.

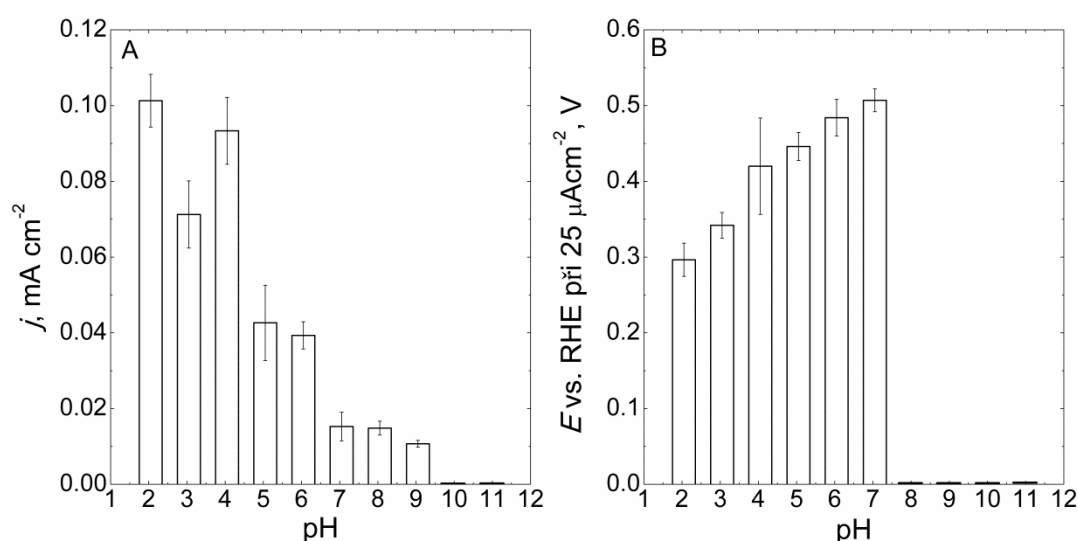
4.4.3 Vliv pH elektrolytu

Jak bylo uvedeno v pododdílech 4.2.4 a 4.3.1, pH elektrolytu ovlivňuje elektrochemické a elektrokatalytické chování metalopyridinoporfyrázínátového komplexu. Obr. 4.29 zachycuje vliv prostředí v rozsahu pH od 2,1 do 11,0 na voltametrickou oxidaci předakumulovaného vodíku při rychlosti vkládání potenciálu $0,1 \text{ V s}^{-1}$. Potenciály generování vodíku byly vztaženy k RHE, což umožňuje nastavení stejné hodnoty potenciálu elektrody v prostředí o různém pH. Vodík byl před-koncentrován chronoamperometricky po dobu 30 min při potenciálu $-0,25 \text{ V vs. RHE}$. Tato hodnota odpovídá přibližně potenciálu $-0,75 \text{ V vs. SCE}$ v prostředí o $\text{pH} = 4,3$.



Obr. 4.29 (A) Cyklické voltamogramy oxidace vodíku na HOPG/Co(I)Tmtppa elektrodě zaznamenané při rychlosti vkládání potenciálů $0,1 \text{ V s}^{-1}$ v prostředí $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ fosfátového elektrolytu v přítomnosti $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ KCl v rozsahu $\text{pH} = 2,1\text{--}11,0$. Vodík byl generován chronoamperometricky při potenciálu $-0,25 \text{ V}$ po dobu 30 minut. Všechny potenciály jsou vztaženy k RHE. Podmínky depozice: spontánní adsorpce, $30 \text{ }\mu\text{l}$, $c_{\text{CoTmtppa}} = 1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, 60 min.

Katalytická aktivita komplexu byla posuzována dvěma parametry: velikostí maximální dosažené proudové hustoty (obr. 4.30A) a velikostí přepětí při zvolené proudové hustotě $25 \mu\text{A cm}^{-2}$ (obr. 4.30B). Podle těchto kritérií je nejvyšší aktivity HOPG/Co(I)Tmtppa elektrody dosaženo při $\text{pH} = 2,1$ s proudovou hustotou $0,10 \text{ mA cm}^{-2}$ a přepětím $0,30 \text{ V vs. RHE}$, následováno $\text{pH} = 4,0$ s dosaženou proudovou hustotou $0,90 \text{ mA cm}^{-2}$ a přepětím $0,42 \text{ V vs. RHE}$. S rostoucí hodnotou pH elektrolytu dochází ke snížení katalytické aktivity komplexu. Kontinuální pokles katalytické aktivity je přerušen lokálním nárůstem při $\text{pH} = 4,0$. V zásaditém prostředí při $\text{pH} = 10,0$ a $\text{pH} = 11,0$ není pozorována aktivita komplexu v elektrochemické oxidaci atomů vodíku.

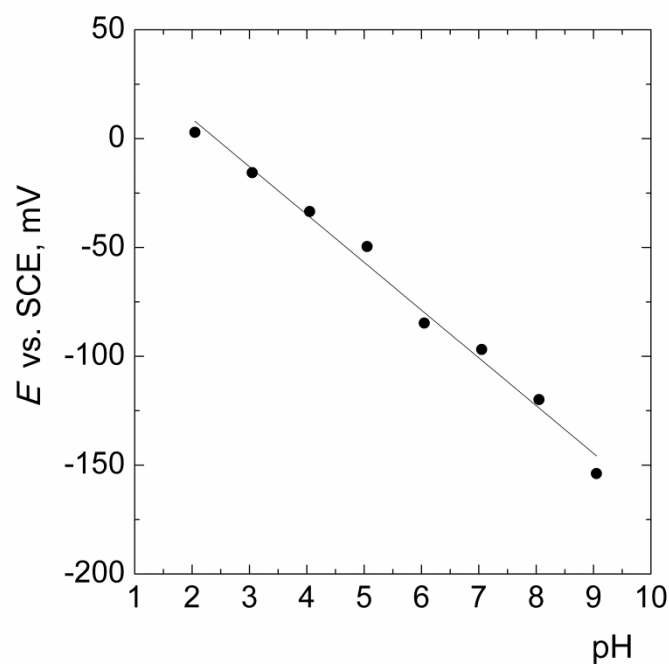


Obr. 4.30 Závislosti proudové hustoty anodického píku (A) a přepětí při proudové hustotě $25 \mu\text{A cm}^{-2}$ (B) oxidace vodíku generovaného elektrochemicky na pH . Chybové úsečky odpovídají střední hodnotě a standardní odchylce.

Ze závislosti potenciálu anodického píku oxidace předgenerovaného vodíku na pH (obr. 4.31) lze pozorovat posun potenciálů k negativním hodnotám se vzrůstajícím hodnotou pH podle rovnice:

$$E_A [\text{mV}] = -22,0 [\text{mV}] \text{pH} + 53,0 [\text{mV}] \quad (R = 0,9867) \quad (4.18)$$

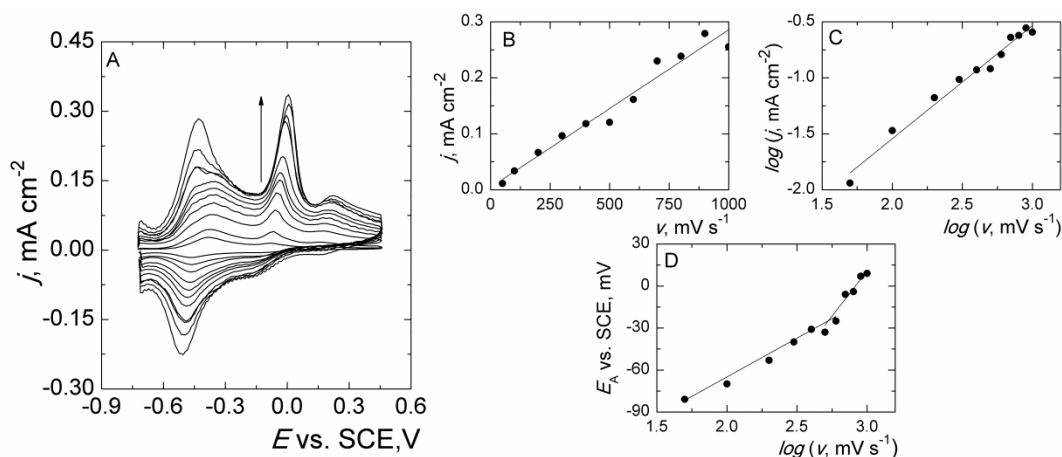
Hodnota směrnice -22 mV na jednotku pH regresní přímky v rozsahu $\text{pH} = 2,1 - 9,1$ se blíží teoretické hodnotě -29 mV na jednotku pH odpovídající redoxnímu procesu, jehož se účastní jeden proton a dva elektrony [191].



Obr. 4.31 Závislost potenciálu anodického píku oxidace předgenerovaného vodíku na pH.

4.4.4 Vliv rychlosti vkládání potenciálu

Vliv rychlosti vkládání potenciálu na velikosti píku oxidace předgenerovaného vodíku byl studován cyklickou voltametrií (obr. 4.32A) v prostředí o $\text{pH} = 4,3$ na HOPG/Co(I)Tmtppa elektrodě v potenciálovém rozsahu od $-0,7$ do $0,5$ V vs. SCE při rychlosti vkládání potenciálu $0,05\text{--}1,0$ V s^{-1} . Vodík byl generován chronoamperometricky při potenciálu $-0,7$ V vs. SCE v prostředí o $\text{pH} = 4,3$ po dobu 10 min.



Obr. 4.32 (A) Cyklické voltamogramy oxidace vodíku na HOPG/Co(I)Tmtppa elektrodě zaznamenané v rozsahu potenciálů $-0,7$ až $0,45$ V při rychlosti vkládání potenciálů $0,1 \text{ V s}^{-1}$ v prostředí $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ fosfátového elektrolytu v přítomnosti $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ KCl ($\text{pH} = 4,3$). Vodík byl generován chronoamperometricky při potenciálu $-0,7$ V po dobu 10 minut. Závislost odezvy proudové hustoty na rychlosti vkládání potenciálu (B), logaritmu proudové hustoty na logaritmu rychlosti vkládání potenciálu (C) a logaritmu potenciálu píku na logaritmu rychlosti vkládání potenciálu (D). Potenciály jsou vztaženy k SCE. Podmínky depozice: spontánní adsorpce, objem roztoku $30 \mu\text{l}$, $c_{\text{CoTmtppa}} = 1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, 60 min.

Závislost odezvy proudové hustoty (j) na rychlosti vkládání potenciálu (v) je zobrazena na obr. 4.32B. Lineární průběh ukazuje na povrchovou reakci podle následující rovnice:

$$j [\text{mA cm}^{-2}] = 0,281 [\text{mA cm}^{-2} \text{ mV}^{-1} \text{ s}] v [\text{mV s}^{-1}] + 4,55 [\text{mA cm}^{-2}] \quad (R = 0,9589) \quad (4.19)$$

Závislost logaritmu proudové hustoty ($\log j$) na logaritmu rychlosti vkládání potenciálu ($\log v$) (obr. 4.32C) podle rovnice

$$\log j = 1,01 \log v - 3,57 \quad (R = 0,9787) \quad (4.20)$$

poskytuje směrnici s hodnotou blízkou 1, což odpovídá teoretické hodnotě pro děj kontrolovaný výhradně povrchovou reakcí [192, 193].

S rostoucí rychlostí vkládání potenciálů dochází k posunu potenciálu k pozitivnějším hodnotám (obr. 4.32A) pravděpodobně v důsledku IR spádu. Lineární závislost potenciálu píku oxidace předgenerovaného vodíku (E_A) na logaritmu rychlosti vkládání potenciálu ($\log v$) v rozsahu vkládaných rychlostí $0,05$ – $0,6 \text{ V s}^{-1}$ lze popsat

rovnici (4.21). Při vyšších rychlostech $0,7\text{--}1,0 \text{ V s}^{-1}$ dochází ke změně směrnice, jak vyplývá z rovnice (4.22). Toto chování indikuje pomalejší kinetiku oxidace předgenerovaného vodíku a podporuje tak ireverzibilní charakter oxidačního procesu [193–196].

$$E_A [\text{mV}] = 55,5 [\text{mV}] \log v - 175,9 [\text{mV}] \quad (R = 0,9891) \quad (4.21)$$

$$E_A [\text{mV}] = 128,5 [\text{mV}] \log v - 374,8 [\text{mV}] \quad (R = 0,9719) \quad (4.22)$$

Pro ireverzibilní elektrodové procesy je potenciál píku E_p definován podle Lavironovy rovnice [197–200]:

$$E_p = a + \frac{2,303RT}{(1-\alpha)n_\alpha F} \log v \quad (4.23)$$

kde a je konstanta, R je molární plynová konstanta [$8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$], T je termodynamická teplota [K], F je Faradayova konstanta [$96\,485 \text{ C mol}^{-1}$], α je koeficient přenosu náboje, n je počet elektronů a v je rychlost vkládání potenciálu [V s^{-1}].

Ze směrnice rovnice (4.23) může být vypočtena hodnota $(1-\alpha)n = 1,06$. Koeficient přenosu náboje α lze pak vypočítat z rovnice [195, 201]:

$$\alpha = \frac{47,7}{E_p - E_{p/2}} \quad (4.24)$$

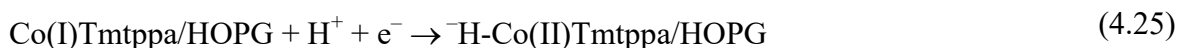
kde E_p je potenciál píku [V] a $E_{p/2}$ je potenciál v polovině výšky píku [V].

Hodnota koeficientu přenosu náboje vychází $\alpha = 0,52 \pm 0,01$, pak počet elektronů potřebných k elektrokatalytické oxidaci vodíku v komplexu hydridového typu odpovídá, ve shodě s předpokladem, hodnotě $n = 2,18 \pm 0,04$.

4.4.5 Mechanismus elektrokatalytické oxidace vodíku generovaného elektrochemicky

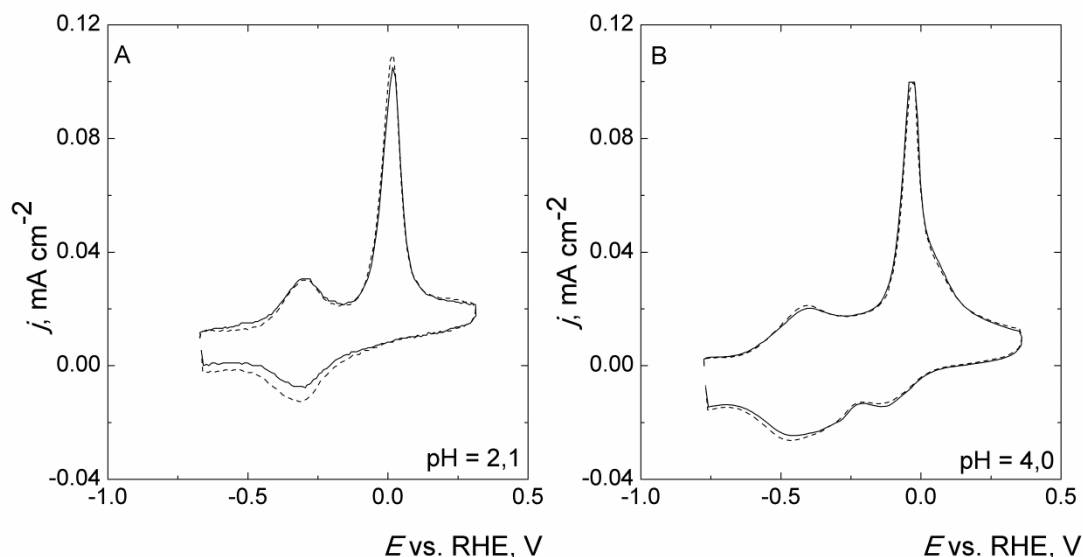
Na základě dat získaných cyklickou voltametrií (pododdíly 4.4.1 až 4.4.4) a mechanismu vylučování vodíku (pododdíl 4.3.2) bylo možné navrhnout pravděpodobný mechanismus katalytické oxidace elektrochemicky generovaného vodíku. Elektrokatalytické oxidace vodíku na elektrodě modifikované pyridinoporfyrizinátovým komplexem se účastní jeden proton a dva elektrony, jak potvrdily analýzy v pododdílech 4.4.4 a 4.4.5.

Vložení negativního potenciálu dochází v prvním kroku k adsorpci vytvořeného vodíku na redukovaný komplex Co(I)Tmtppa za vzniku relativně stabilního komplexu hydridového typu (rovnice 4.25). Je možné uvažovat jeho vazbu na kobalt uvnitř makrocyklu podobně jako v případě mechanismu vylučování vodíku, kdy jako meziprodukt vzniká atom vodíku. Při pozitivních potenciálech v druhém kroku probíhá oxidace vodíku (podle rovnice 4.26), akumulovaného v předchozím kroku v pyridinoporfyrizinátovém komplexu, odebráním dvou elektronů [202]. Zpětná regenerace mediátoru z Co(II)Tmtppa na Co(I)Tmtppa probíhá při zpětném cyklu vkládáním negativních potenciálů.



4.4.6 Elektrokatalytická stabilita

Elektrokatalytická stabilita adsorbovaného filmu při opakované oxidaci elektrochemicky generovaného vodíku byla studována cyklickou voltametrií v prostředí s největší dosaženou aktivitou: pH = 2,1 (obr. 4.33A) a pH = 4 (obr. 4.33B) zaznamenané po 1. sérii měření a po 4. sérii měření při rychlosti vkládání potenciálu $0,1 \text{ V s}^{-1}$. Před každou oxidací byl vodík generován chronoamperometricky při potenciálu $-0,25 \text{ V vs. RHE}$ po dobu 30 min. Tyto výsledky potvrzují vynikající elektrokatalytickou stabilitu katalyzátoru pro opakovanou oxidaci elektrochemicky generovaného vodíku.



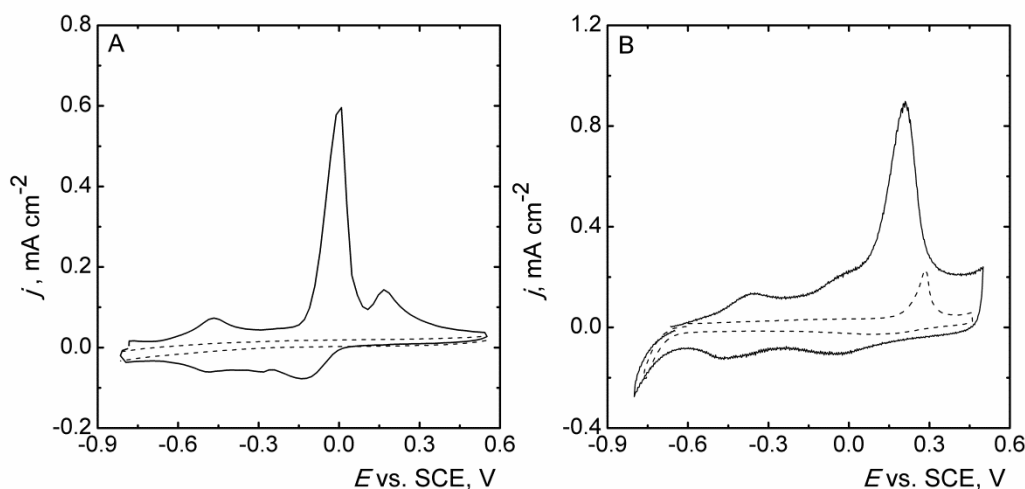
Obr. 4.33 Cyklické voltamogramy ilustrující elektrokatalytickou stabilitu HOPG/Co(I)Tmtppa elektrody v reakci oxidace elektrochemicky generovaného vodíku v prostředí $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ fosfátového elektrolytu v přítomnosti $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ KCl o pH = 2,1 (A) a pH = 4,0 (B). Voltametrické křivky zaznamenané po 1. sérii měření (---) a po 4. sérii měření (—) při rychlosti vkládání potenciálů $0,1 \text{ V s}^{-1}$. Vodík byl generován chronoamperometricky při potenciálu $-0,25 \text{ V vs. RHE}$ po dobu 30 minut. Podmínky depozice: spontánní adsorpce, $30 \text{ }\mu\text{l}$, $c_{\text{CoTmtppa}} = 1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, 60 min.

4.4.7 Vliv substrátu

Vliv substrátu na oxidaci elektrochemicky generovaného vodíku byl studován cyklickou voltametrií (obr. 4.34) porovnáváním elektrokatalytické aktivity elektrod HOPG a HOPG/Co(I)Tmtppa s Au(111) a Au(111)/Co(II)Tmtppa v prostředí o pH = 4,3 při rychlosti vkládání potenciálu $0,1 \text{ V s}^{-1}$. Vodík byl chronoamperometricky generován při potenciálu $-0,8 \text{ V vs. SCE}$, po dobu jedné hodiny při stejném pH.

Na Au(111)/Co(II)Tmtppa (Obr. 4.34B) elektrodě dochází k anodické oxidaci vodíku při potenciálu $0,21 \text{ V vs. SCE}$ s proudovou hustotou $0,90 \text{ mA cm}^{-2}$, zatímco na HOPG/Co(I)Tmtppa elektrodě (Obr. 4.34A) při potenciálu $-0,010 \text{ V vs. SCE}$ s proudovou hustotou $0,60 \text{ mA cm}^{-2}$. Na HOPG/Co(I)Tmtppa elektrodě je možné pozorovat další pík při potenciálu $0,17 \text{ V}$ s proudovou hustotou $0,15 \text{ mA cm}^{-2}$ blízko oxidačního píku redoxního procesu kobaltu Co(II)/Co(I).

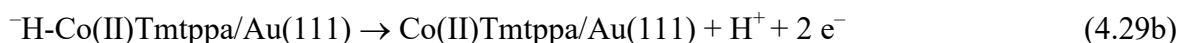
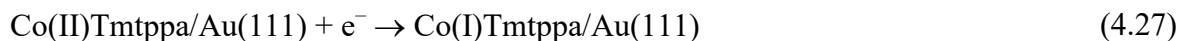
Na nemodifikované HOPG elektrodě není pozorována oxidace elektrochemicky generovaného vodíku (obr. 4.34A), zatímco na Au(111) elektrodě tato oxidace probíhá při potenciálu 0,29 V vs. SCE s proudovou hustotou $0,22 \text{ mA cm}^{-2}$ (Obr. 4.34B), což je v souladu s literaturou [203, 204]. Jak bylo uvedeno v pododdíle 4.2.5, v případě Au(111) substrátu převládá oxidovaná forma komplexu Co(II)Tmtppa, zatímco na HOPG elektrodě se komplex vyskytuje v redukované formě Co(I)Tmtppa v důsledku sdílení elektronů z povrchu bazální roviny HOPG, jak jsme prokázali v práci [172, 205].



Obr. 4.34 (A) Cyklické voltamogramy oxidace elektrochemicky generovaného vodíku na HOPG (---) a HOPG/Co(I)Tmtppa (—) elektrodách zaznamenané v rozsahu potenciálů od $-0,80$ do $0,55$ V (A) a na Au(111) (---) a Au(111)/Co(II)Tmtppa (—) elektrodách zaznamenané v rozsahu potenciálů od $-0,80$ do $0,50$ V (B) při rychlosti vkládání potenciálů $0,1 \text{ V s}^{-1}$ v prostředí $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ fosfátového elektrolytu v přítomnosti $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ KCl ($\text{pH} = 4,3$). Vodík byl generován chronoamperometricky při potenciálu $-0,80$ V po dobu 60 minut. Všechny potenciály jsou uvedeny proti SCE. Podmínky depozice: spontánní adsorpce, $30 \text{ } \mu\text{l}$, $c_{\text{CoTmtppa}} = 1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, 60 min.

Mechanismus oxidace vodíku na Au(111)/Co(II)Tmtppa elektrodě je proto odlišný od mechanismu na HOPG/Co(I)Tmtppa, který je diskutován v pododdíle 4.4.5. Komplex Co(II)Tmtppa deponovaný na Au(111) je v prvním kroku (rovnice 4.27) elektrochemicky redukován na Co(I)Tmtppa při potenciálu ($-0,8$ V vs. SCE). Současně dochází ke generování vodíku, který difunduje do substrátu Au(111) (rovnice 4.28a) [204], jenž může sloužit jako zásobník vodíku pro jeho oxidaci při pozitivním potenciálu. Elektrochemicky generovaný vodík rovněž interaguje s Co(I)Tmtppa za vzniku komplexu hydridového typu (rovnice 4.28b) a lze tedy oxidovat na Au(111)/Co(II)Tmtppa (podle rovnice 4.29b), ale

i na Au(111) (podle rovnice 4.29a) díky synergickému katalytickému účinku pyridinoporfyrizinátu kobaltu a Au(111) [190] typickému pro ftalocyaniny kobaltu [206]. Oxidace předgenerovaného vodíku na Au(111)/Co(I)Tmtppa elektrodě proto může dosahovat vyšších proudových hustot ve srovnání s HOPG/Co(I)Tmtppa elektrodou.



4.5 Elektrokatalytická oxidace molekulárního (plynného) vodíku z externího zdroje

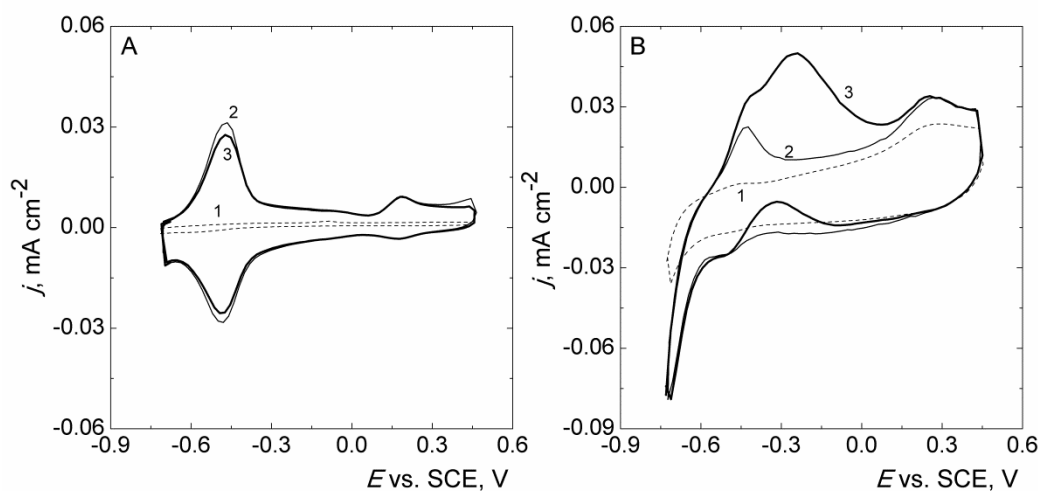
Mimo oxidace vodíku předakumulovaného elektrochemicky ve vrstvě pyridinoporfyrizinátového filmu byla zkoumána elektrokatalytická oxidace plynného vodíku dodávaného z externího zdroje (tlakové lahve). Elektrochemické chování bylo studováno cyklickou voltametrií v elektrolytu o pH = 4,3 v rozsahu potenciálů od – 0,70 do 0,45 V vs. SCE při rychlosti vkládání potenciálu 0,1 V s⁻¹. Roztok elektrolytu byl po dobu 10 min syčen plynným (molekulárním) vodíkem při OCP. Koncentrace vodíku v saturovaném roztoku byla 0,78×10⁻³ mol dm⁻³ při teplotě 25 °C [18]. Depozice mediátoru byla provedena spontánní adsorpcí na vzduchu (30 µl, $c_{\text{CoTmtppa}} = 1 \times 10^{-4}$ mol dm⁻³, pH = 4,3, po dobu 60 min).

4.5.1 Vliv substrátu

Cyklické voltamogramy HOPG/Co(I)Tmtppa (obr. 4.35A) a Au(111)/Co(II)Tmtppa (obr. 4.35B) elektrod vykazovaly odlišné elektrochemické chování v roztoku elektrolytu o pH = 4,3 nasyceném plynným vodíkem. Elektrody HOPG/Co(I)Tmtppa (křivka 3) a HOPG (křivka 1) nevykazovaly zaznamenanatelnou elektrokatalytickou aktivitu v přítomnosti molekulárního vodíku v roztoku. Cyklický voltamogram HOPG/Co(I)Tmtppa elektrody v roztoku nasyceném vodíkem (křivka 3) byl totožný s voltamogramem měřeným v roztoku nasyceném argonem (křivka 2).

Tato neaktivita může být vysvětlena absencí H-Co(II)Tmtppa komplexu, jehož tvorba se ukazuje být řídicím dějem elektrochemické oxidace vodíku (pododdíl 4.3.2). To rovněž potvrzuje hypotézu, že pyridinoporfyrizinátový komplex je schopný oxidovat vodík, pouze pokud je přítomen ve formě atomů. Je známo, že platinové kovy umožňují disociaci molekuly vodíku na atomární formu, která je snadněji oxidovatelná [207]. Podobně je tomu i v případě elektrochemicky generovaného vodíku ve vrstvě pyridinoporfyrizinátového komplexu, která je nasycena vodíkem v podobě komplexu hydridového typu, jak naznačuje průběh oxidační reakce. Mimo to vodík generovaný elektrochemicky obsahuje i atomární vodík vznikající jako meziprodukt HER (pododdíl 4.3.2) a představuje tedy energeticky výhodnou cestu vytváření vazby s kobaltovým centrem. V případě plynného (molekulárního) vodíku z externího zdroje tato reakce na povrchu HOPG/Co(I)Tmtppa může probíhat, jak ukazují další experimenty (oddíl 4.6), velmi pomalu. Rovněž stopy kyslíku mohou, díky rychlé vratné reakci s Co(I)Tmtppa [141], celý proces zpomalovat.

Naproti tomu Au(111)/Co(II)Tmtppa elektroda (obr. 4.35B) vykazuje elektrokatalytickou aktivitu v oxidaci molekulárního vodíku z externího zdroje při potenciálu $-0,25 \text{ V vs. SCE}$ (křivka 3) s dosaženou proudovou hustotou $0,055 \text{ mA cm}^{-2}$. Pro srovnání je uveden cyklický voltamogram v roztoku nasyceném argonem (křivka 2). Při potenciálu $0,25 \text{ V vs. SCE}$ (křivka 1) je možné pozorovat anodický pík odpovídající tvorbě zlatých sub-oxidů [181, 185], které inhibují oxidaci vodíku. Reverzní proces (redukce sub-oxidů) opětovně aktivuje oxidaci vodíku (křivka 3), což vede ke vzniku anodického píku při zpětném cyklu voltamogramu při $-0,31 \text{ V vs. SCE}$.



Obr. 4.35 Cyklické voltamogramy oxidace molekulárního vodíku z externího zdroje na HOPG (----) a HOPG/Co(I)Tmtppa (křivka 3, —) elektrodách (A) a Au(111) (----) a Au(111)/Co(II)Tmtppa (křivka 3, —) elektrodách (B) v potenciálovém rozmezí od $-0,70$ do $0,45$ V při rychlosti vkládání potenciálů $0,1 \text{ V s}^{-1}$ v prostředí $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ fosfátového elektrolytu v přítomnosti $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ KCl ($\text{pH} = 4,3$) nasyceného vodíkem ($0,78 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$). Křivky 2 (—) znázorňují voltametrii elektrod HOPG/Co(I)Tmtppa (A) a Au(111)/Co(II)Tmtppa (B) bez přítomnosti vodíku v roztoku (saturace argonem). Všechny potenciály jsou vztaženy k SCE. Podmínky depozice: spontánní adsorpce, $30 \text{ } \mu\text{l}$, $c_{\text{CoTmtppa}} = 1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, 60 min .

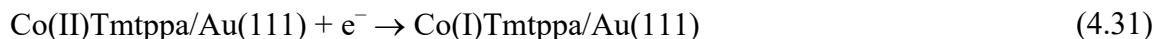
4.5.2 Mechanismus elektrokatalytické oxidace molekulárního vodíku

Susteric [204] popsal tvorbu hydridů zlata ($^+\text{H}_2$)Au(111) a H-Au(111) a jejich následnou elektrochemickou oxidaci na H^+ (rovnice 4.30). Hydridy zlata tak představují zásobník vodíku pro jeho oxidaci při pozitivních potenciálech (podobně jako Co(I)Tmtppa na HOPG v případě elektrochemicky generovaného vodíku, pododdíl 4.4.5).

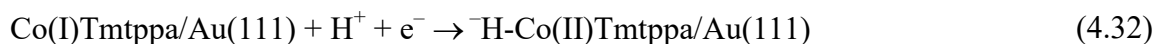


Dále je mechanismus elektrokatalytické oxidace již totožný s mechanismem popsaným pro oxidaci vodíku generovaného elektrochemicky (pododdíl 4.4.7). Při negativních

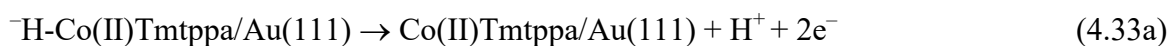
potenciálech se Co(II)Tmtppa forma nejprve redukuje na Co(I)Tmtppa (rovnice 4.31).



Vodík vzniklý na Au(111) (podle rovnic 4.30b) tvoří s Co(I)Tmtppa hydridový komplex podle rovnice

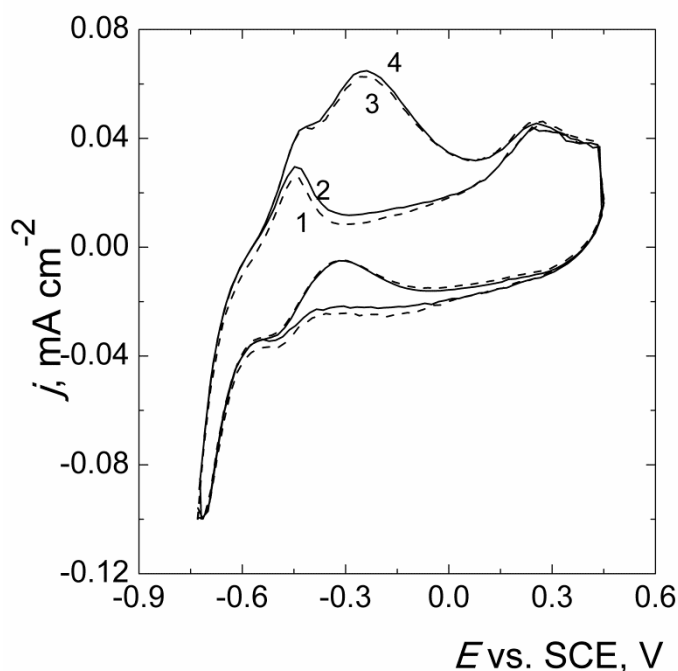


Uplatňuje se zde synergický katalytický účinek pyridinoporfyrizinátu kobaltu a Au(111), neboť vodík je oxidován na místech s pyridinoporfyrizinátem (rovnice 4.33a) a rovněž na Au(111) (rovnice 4.33b)



4.5.3 Elektrokatalytická stabilita

Stabilita Au(111)/Co(II)Tmtppa elektrody v elektrokatalytické oxidaci molekulárního vodíku byla testována v cyklech střídavého zavádění argonu (křivky 1,2) a vodíku ($0,78 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, křivky 3,4) z vnějších zdrojů (obr. 4.36). Cyklické voltamogramy srovnávají první sérii měření se čtvrtou sérii měření. Získaná data ukazují, že elektrokatalytická aktivita této elektrody zůstává stabilní.



Obr. 4.36 Cyklické voltamogramy ilustrující elektrokatalytickou stabilitu Au(111)/Co(II)Tmtppa elektrody v prostředí $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ fosfátového elektrolytu v přítomnosti $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ KCl o $\text{pH} = 4,3$ v roztoku saturovaném argonem (křivky 1,2) a vodíkem ($0,78 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, křivky 3,4) při rychlosti vkládání potenciálů $0,1 \text{ V s}^{-1}$. První série měření (---) a čtvrtá série měření (—). Podmínky depozice: spontánní adsorpce, $30 \text{ } \mu\text{l}$, $c_{\text{CoTmtppa}} = 1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, 60 min.

4.6 Potenciometrická detekce vodíku

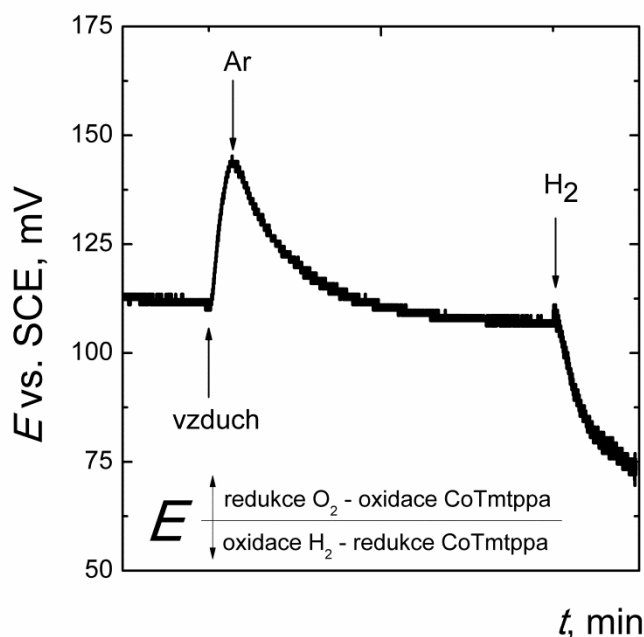
Jak bylo ukázáno v předchozích oddílech, přítomnost vodíku v roztoku ovlivňuje oxidační stav kobaltu v pyridinoporfyrinátovém komplexu, což je možné využít k potenciometrické detekci vodíku. Depozice mediátoru byla provedena spontánní adsorpcí na vzduchu ($30 \text{ } \mu\text{l}$, $c_{\text{CoTmtppa}} = 1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, $\text{pH} = 4,3$, po dobu 60 min). Experimentální uspořádání potenciometrického měření zachycuje schéma na obr. 4.37.

SCE | $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ fosfátový elektrolyt, H_2 | CoTmtppa(pevný film)/vodivý substrát (Au(111), HOPG)

Obr. 4.37 Schematické znázornění uspořádání potenciometrického sensoru

Potenciál elektrody modifikované pyridinoporfyrizinátovým komplexem je primárně určován dynamikou poměru oxidované Co(II)Tmtppa a redukované Co(I)Tmtppa formy komplexu deponovaného v podobě pevného filmu na povrchu vodivého substrátu [141]. V případě HOPG je tento film tvořen převážně redukovanou formou Co(I)Tmtppa vytvořenou spontánní redukcí Co(II)Tmtppa sdílením elektronů z elektronově bohatého povrchu bazální roviny HOPG [172, 205]. Tento proces probíhá i na Au(111) , avšak v menším rozsahu a pomaleji v důsledku existence inhibiční povrchové sub-oxidové vrstvy [203, 204].

Kyslík způsobuje oxidaci Co(I)Tmtppa zvýšení koncentrace oxidované formy Co(II)Tmtppa , popř. vytvoření komplexu Co(III)O^{2-} s axiálně koordinovaným kyslíkem na kobaltovém centru pyridinoporfyrizinátu [172], což vede k pozitivnímu posunu potenciálu. Po jeho výměně za argon převáží na HOPG opět zpětná redukce na Co(I)Tmtppa a návrat potenciálu elektrody k původní hodnotě (Fig. 4.38).



Obr. 4.38 Potenciometrická odezva modifikované HOPG/ Co(I)Tmtppa elektrody vzhledem ke vzduchu, vodíku ($0,78 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) a argonu.

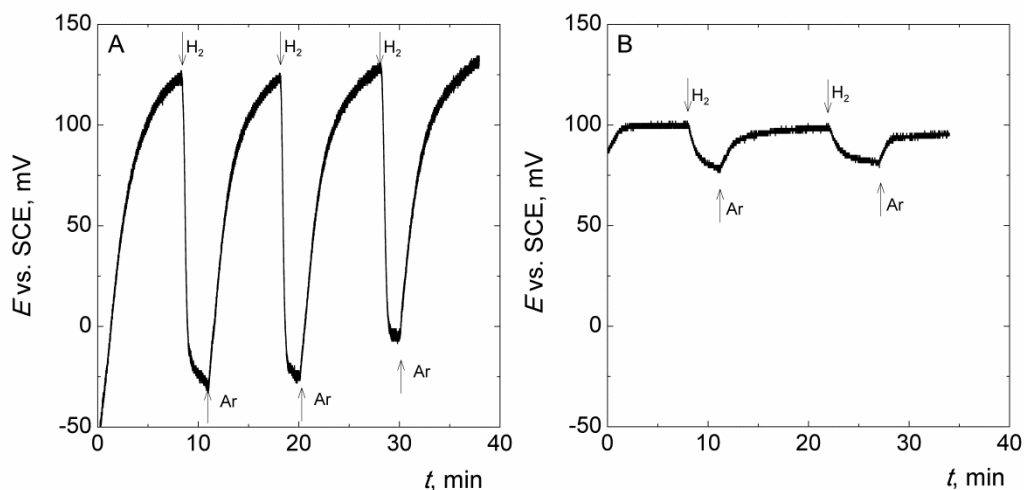
4.6.1 Vliv substrátu

Vliv substrátu na potenciometrickou detekci vodíku byl studován v prostředí o $\text{pH} = 4,3$. Typické $E-t$ křivky elektrod (HOPG/Co(I)Tmtppa, Au(111)/Co(II)Tmtppa) jsou uvedeny na obr. 4.39. Jak již bylo uvedeno, elektroda HOPG/Co(I)Tmtppa při cyklické voltametii nevykazovala významnou elektrokatalytickou aktivitu v elektrolytu saturovaném plynným vodíkem (pododdíl 4.5.1), zatímco v potenciometrickém zapojení (OCP) tato elektroda vykazuje výraznou změnu rovnovážného potenciálu jako odezvu na střídavé sycení roztoku elektrolytu argonem nebo vodíkem (obr. 4.39). Rovnovážený potenciál elektrody v roztoku nasyceném argonem byl $131,0 \pm 2,0 \text{ mV}$ vs. SCE pro HOPG/Co(I)Tmtppa a $98,5 \pm 2,1 \text{ mV}$ vs. SCE pro Au(111)/Co(II)Tmtppa, což se blíží pozici Co(I)/Co(II) oxidačního píku v cyklické voltametii (pododdíl 4.4.7, obr. 4.34).

V přítomnosti molekulárního vodíku dochází ke vzniku komplexu hydridového typu H-Co(II)Tmtppa , což je doprovázeno poklesem potenciálu elektrody téměř o 150 mV (při saturaci roztoku vodíkem $c_{\text{H}_2} = 0,78 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$). Pokles koncentrace vodíku např. v důsledku jeho nahrazení argonem, vede v důsledku rozpadu hydridového komplexu k regeneraci redukované formy Co(I)Tmtppa jako převažující složky filmu, a tím i k návratu potenciálu na původní hodnotu (Fig. 4.39A). Existence sub-oxidové vrstvy na Au(111) omezuje amplitudu potenciálových změn na 25 mV (Fig. 4.39B).

Kromě výrazně nižší potenciálové změny vykazovala Au(111)/Co(II)Tmtppa elektroda dvakrát pomalejší odezvu. Důvodem pomalé a nízké potenciálové odezvy elektrody Au(111)/Co(II)Tmtppa ve srovnání s HOPG/Co(I)Tmtppa je pravděpodobně rozpouštění vodíku a jeho difúze ve zlatě, pozorované Sustericem [203, 204], což neprobíhá u HOPG/Co(I)Tmtppa elektrody. Doba regenerace potřebná k ustálení rovnovážného potenciálu byla 10 min v případě HOPG/Co(I)Tmtppa elektrody, zatímco v případě Au(111)/Co(II)Tmtppa elektrody dosahovala téměř 15 min . Rovněž v tomto případě není možné vyloučit přítomnost stop kyslíku axiálně koordinovaných na kobaltu tvořícího Co(III)O^{2-} komplex [172], který se může podílet na snižování koncentrace vodíku jeho oxidací.

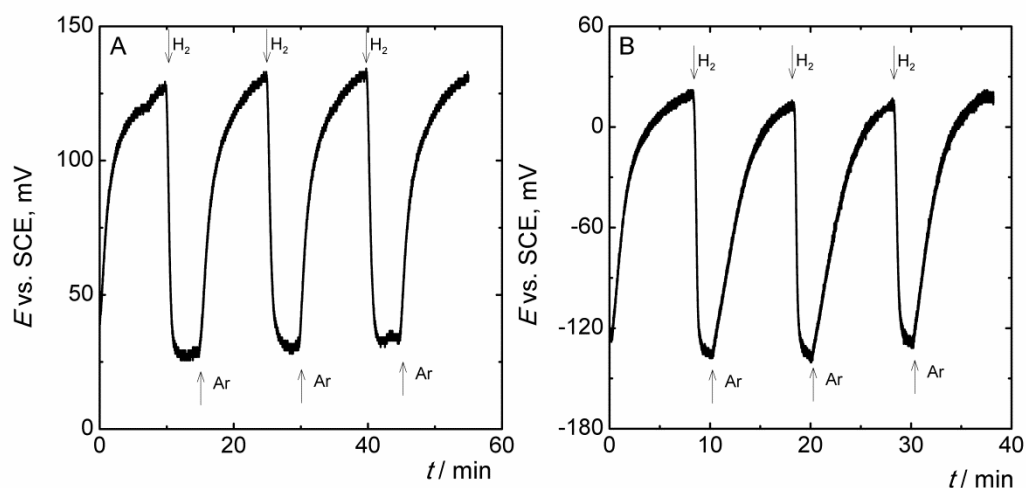
Reprodukovatelnost potenciálové odezvy byla v obou případech pravděpodobně ovlivněna kolísáním koncentrace vodíku na povrchu indikační elektrody v důsledku nelaminárního míchání roztoku během probublávání (obr. 4.39A).



Obr. 4.39 Potenciometrická odezva HOPG/Co(I)Tmtppa (A) a Au(111)/Co(II)Tmtppa (B) elektrod na střídavé zavádění vodíku ($0,78 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) a argonu v prostředí $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ fosfátového elektrolytu v přítomnosti $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ KCl (pH = 4,3).

4.6.2 Vliv pH

Jak vyplývá z předchozího pododdílu 4.6.1, pro potenciometrickou detekci vodíku je vhodnější HOPG/Co(I)Tmtppa elektroda. Vliv pH na potenciometrickou odezvu sensoru byl sledován v prostředí o pH = 4,3 a pH = 9,0 (obr. 4.40). Rovnovážný potenciál HOPG/Co(I)Tmtppa je závislý na pH: v elektrolytu o pH = 4,3 se ustaví na $131,0 \pm 2,0 \text{ mV}$ vs. SCE, zatímco v prostředí o pH = 9,0 na $16,6 \pm 3,6 \text{ mV}$ vs. SCE. Zavedení vodíku do roztoku způsobuje pokles rovnovážného potenciálu elektrody na hodnoty $30,5 \pm 3,0 \text{ mV}$ vs. SCE (při pH = 4,3) a $-131,9 \pm 5,7 \text{ mV}$ vs. SCE (při pH = 9,0), což dobře koreluje s potenciálem, kde probíhá předpokládaná voltametrická oxidace komplexu hydridového typu vytvořeného na HOPG/Co(I)Tmtppa [208] (pododdíl 4.4.7, obr. 4.34). Zpětná výměna vodíku za argon způsobí reversibilní návrat k rovnovážnému potenciálu elektrody. Rychlost odezvy a doba regenerace potřebná k ustálení stabilního rovnovážného potenciálu byla podobná v obou pH (90 s resp. 10 min).



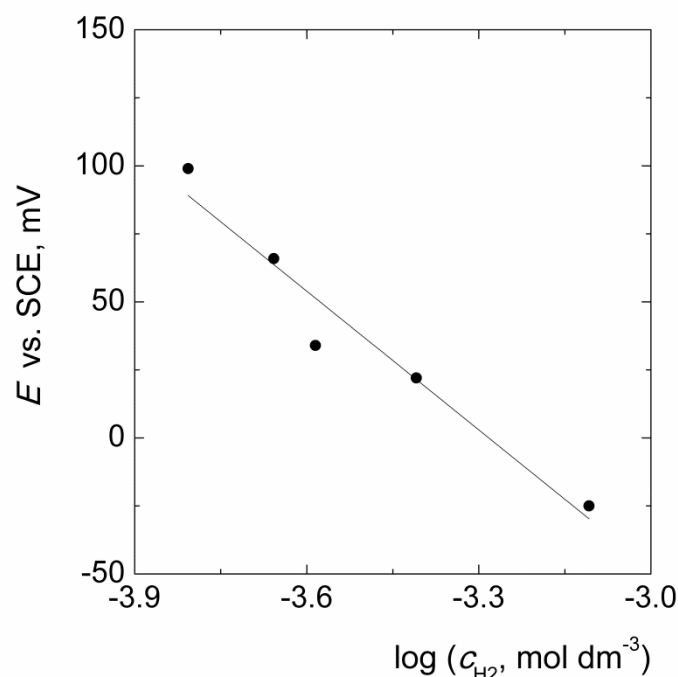
Obr. 4.40 Potenciometrická odezva HOPG/Co(I)Tmtppa vzhledem k vodíku ($0,78 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) v prostředí $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ fosfátového elektrolytu v přítomnosti $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ KCl při pH = 4,3 (A) a pH = 9,0 (B).

4.6.3 Koncentrační závislost

Z hlediska využití HOPG/Co(II)Tmtppa elektrody jako potenciometrického sensoru pro stanovení vodíku byly měřeny rovnovážné potenciály v prostředí o pH = 4,3. Požadované koncentrace vodíku v měřeném roztoku elektrolytu byly připraveny dávkováním přesného množství roztoku nasyceného vodíkem do přesného množství roztoku nasyceného argonem. Tímto způsobem byly získány roztoky s různým procentuálním nasycením vodíkem (0 – 100%).

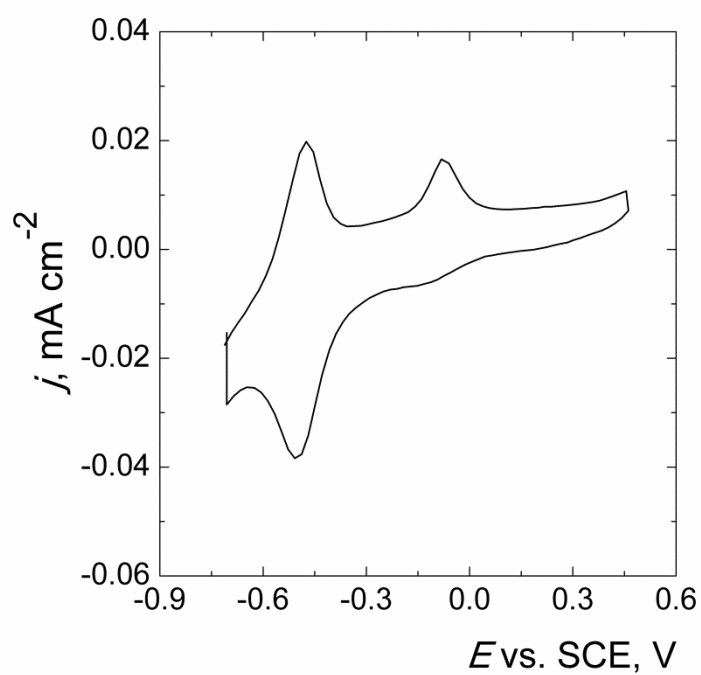
Jak je patrné z obrázku 4.41, kalibrační závislost rovnovážného potenciálu HOPG/Co(I)Tmtppa elektrody je lineární v celém rozsahu měřených koncentrací a je vyjádřena rovnicí:

$$E [\text{mV}] = -170 [\text{mV}] \log c_{\text{H}_2} - 558,1 [\text{mV}] \quad (R = 0,9347) \quad (4.34)$$



Obr. 4.41 Kalibrační křivka závislosti rovnovážného potenciálu HOPG/Co(I)Tmtppa elektrody na logaritmu koncentrace vodíku v prostředí $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ fosfátového elektrolytu v přítomnosti $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ KCl při $\text{pH} = 4,3$.

Z rovnice (4.34) vyplývá, že elektroda nemá typickou Nernstovu odezvu, neboť směrnice kalibrační přímky dosahuje hodnoty -170 mV . Toto chování, obvyklé pro potenciometrické plynové sensory [209], je často vysvětlované interakcí (např. (chemi)sorpcí) plynu na povrchu elektrody, resp. dimerizací mediátoru v pevné fázi [210]. V případě vodíku na HOPG/Co(I)Tmtppa elektrodě, která byla udržovaná při OCP po dobu jedné hodiny, došlo k akumulaci vodíku do komplexu hydridového typu pozorované následnou cyklickou voltametrií (obr. 4.42). Reakční mechanismus zahrnující tvorbu komplexu hydridového typu dokazuje přítomnost píku při potenciálu -75 mV vs. SCE (obr. 4.42), která je v blízkosti potenciálu oxidace elektrochemicky generovaného vodíku (viz oddíl 4.4).



Obr. 4.42 Cyklický voltamogram HOPG/Co(II)Tmtppa elektrody v prostředí $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ fosfátového elektrolytu v přítomnosti $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ KCl o $\text{pH} = 4,3$ získaný po potenciometrické detekci (při OCP) při rychlosti vkládání potenciálů $0,1 \text{ V s}^{-1}$.

5 Závěr

V předkládané disertační práci jsou shrnuty výsledky charakterizace a analytického využití molekulárního komplexu na bázi tetramethylovaného pyridinoporfyrázinátu kobaltu (CoTmtpa) jako neplatinového mediátoru v elektrokatalytických reakcích vodíku, tj. elektrolytickém vylučování (HER) a elektrochemické oxidaci (HOR) s možností jejich využití v detekci vodíku a vodíkové energetice. Práce se snaží spojit obě oblasti studia využití studovaného pyridinoporfyrázinátového komplexu, jejichž souvislost je zjevná: Studium parametrů ovlivňujících katalytickou aktivitu CoTmtpa v reakcích vylučování a oxidace vodíku a návržení mechanismu průběhu těchto reakcí je prvním stupněm k možnému využití mediátoru jak v elektrokatalýze, tak pro detekci a stanovení vodíku. A naopak, zkoumání analytického aspektu vedlo k nalezení potenciometrické odezvy pyridinoporfyrázinátové elektrody na přítomnost vodíku v roztoku. Potenciometrie tak indikuje reakci přenosu náboje mezi vodíkem a pyridinoporfyrázinátovým komplexem za podmínek, které použití voltametrické metody neumožňuje a potvrzuje předpokládaný mechanismus reakce.

V práci byla ukázána komplikovanost problematiky projevující se odlišností parametrů ovlivňujících kinetiku elektrokatalytické oxidační reakce vodíku v závislosti na zdroji, ze kterého vodík pocházel: Molekulární vodík z tlakové lahve a vodík elektrochemicky generovaný přímo na elektrodě. Bylo zjištěno, že i chemické složení elektrodového substrátu (HOPG a Au(111)) ovlivňuje elektrokatalytické vlastnosti pyridinoporfyrázinátového mediátoru naneseného na tomto substrátu v podobě ultratenkého filmu. Spontánní depozice patří mezi významné vlastnosti této sloučeniny z hlediska modifikace elektrod. Spontánní adsorpce mediátoru primárně iniciována elektrostatickou interakcí kladně nabitých N-methylovaných míst makrocyclu s elektronově bohatým povrchem bazální roviny HOPG s následnou redukcí na kobaltovém centru je příčinou spontánního vytvoření homogenního filmu. Naproti tomu na anelovaném zlatě (Au111) docházelo k agregaci mediátoru do zrn představujících nukleační centra pro preferenční růst filmu, beze změny redukčního stavu kobaltu. Důvodem je nižší hustota elektronů v povrchové vrstvě zlata pokryté zlatými sub-oxidy. Přítomné sub-oxidy ovlivňují procesy přenosu náboje, a tím i elektrokatalytické chování filmu.

Z toho důvodu byly nalezeny rozdíly v mechanismu oxidace a vylučování vodíku měřené cyklickou voltametrií. Na Au(111)/Co(II)Tmtppa elektrodě působil synergický katalytický účinek pyridinoporfyrinátového komplexu s Au(111), zatímco na HOPG/Co(I)Tmtppa tato synergie pozorována nebyla. Na Au(111)/Co(II)Tmtppa probíhala oxidace molekulárního vodíku z externího zdroje při potenciálu $-0,25$ V vs. SCE a proudové hustotě $0,055 \text{ mA cm}^{-2}$ ($\text{pH} = 4,3$) s výrazným projevem inhibice, zatímco elektroda HOPG/Co(I)Tmtppa v tomto případě nevykazovala měřitelnou elektrokatalytickou aktivitu. Na druhé straně oxidace elektrochemicky generovaného vodíku, u kterého lze očekávat i podíl atomárního vodíku, probíhala na obou elektrodách podobně, pouze na Au(111)CoTmtppa při potenciálu o 200 mV pozitivnějším a s 1,5-krát vyšší proudovou hustotou než na HOPG/CoTmtppa.

Nižší elektrokatalytická aktivita byla zaznamenána při vylučování vodíku na elektrodě Au(111)/CoTmtppa, kde reakce HER probíhala s přepětím nižším o 15 mV a s 1,5-násobkem proudové hustoty, zatímco na HOPG/CoTmtppa bylo přepětí nižší o 190 mV a byl naměřen 9-násobek proudové hustoty ($\text{pH} = 4,3$), ve srovnání s nemodifikovanými substráty Au(111) a HOPG měřenými za stejných podmínek.

Pozoruhodné výsledky v této souvislosti přinesla měření potenciálové odezvy (OCP) obou elektrod na přítomnost vodíku v roztoku. Zatímco na HOPG/Co(I)Tmtppa elektrodě vyvolalo periodické zavádění vodíku a argonu do roztoku potenciálovou odezvu kolem 150 mV, na Au(111)/Co(II)Tmtppa byla naměřena odezva pouze 25 mV při dvojnásobném čase ustalování.

Na základě těchto naměřených dat byl navržen pravděpodobný mechanismus reakce vodíku založený na tvorbě komplexu hydridového typu. Protože při negativních potenciálech vzniká jako meziprodukt HER i atomární vodík, bylo možné také uvažovat o jeho podílu na vzniku hydridového komplexu s Co(I). Na HOPG vzniká spontánně redukováná forma Co(I)Tmtppa (při OCP) interakcí s elektronově bohatým grafenovým povrchem bazální roviny HOPG, která vede k jeho depozici. Mechanismus tohoto unikátního jevu jsme jako první prokázali. Na elektrodě Au(111)/Co(II)Tmtppa však tvorba povrchových oxidů zlata působí inhibičně, což vedlo k poklesu katalytické aktivity CoTmtppa na tomto substrátu. Zde byl v prvním kroku elektrochemicky redukován Co(II)Tmtppa na Co(I)Tmtppa při negativním potenciálu $-0,8$ V vs. SCE. Současně docházelo ke generování atomárního vodíku, který difundoval do substrátu Au(111), kde

mohl sloužit jako zásobník vodíku pro jeho oxidaci při pozitivním potenciálu. Podobně spolupůsobil Au(111) při difuzi molekulárního H_2 do elektrody a následné oxidaci při pozitivních potenciálech.

Na rozdíl od vodíku generovaného elektrochemicky, byla reakce molekulárního vodíku (z vnějšího zdroje) na HOPG/Co(I)Tmtppa elektrodě velmi pomalá, jak ukázala cyklická voltametrie. Potenciometrie však indikovala i reakce, jejichž pomalá kinetika byla běžnou voltametrií obtížně detektovatelná. Elektroda HOPG/CoTmtppa tak vykazovala významnou a do značné míry selektivní potenciálovou odezvu na přítomnost vodíku z vnějšího zdroje, velmi dobře odlišitelnou od odezvy na argon nebo kyslík, zatímco u elektrody Au(111)/CoTmtppa ji snižovala inhibice povrchovými oxidy. Pro potenciometrickou detekci vodíku byla tedy vhodnější HOPG/Co(I)Tmtppa elektroda.

Závěrem lze shrnout, že výsledky měření uvedené v této práci dokazují, že pyridinoporfyrizinát kobaltu je vhodným mediátorem nejen pro analytické využití při potenciometrické detekci vodíku, ale i velmi slibným katalyzátorem HER/HOR reakcí pro použití v elektrolyzérech a nízkoteplotních palivových článcích bez použití platinových kovů.

Přehled citované literatury

- [1] *Renewables supply 25% of global power in 2017* – IEA, 2018 [online]. Dostupné z: <<https://renewablesnow.com/news/renewables-supply-25-of-global-power-in-2017-iea-606070/%0A>> [cit. 28.4.2019].
- [2] *Renewables 2018 Global status report*, 2018 [online]. Dostupné z: <http://www.ren21.net/wp-content/uploads/2018/06/17-8652_GSR2018_FullReport_web_final_.pdf> [cit. 28.4.2019].
- [3] *Statistiky energetiky 2017: Tuzemská spotřeba elektřiny pokořila rekord*, 2018 [online]. <https://www.eru.cz/documents/10540/3899416/20180524_TZ_statistiky_2017.pdf/76fc4f45-7823-48dc-b790-8a73599f6063%0A> [cit. 28.4.2019].
- [4] Acar C, Dincer I. Investigation of a novel photoelectrochemical hydrogen production system. *Chem Eng Sci* 2019;**197**:74–86. doi:10.1016/j.ces.2018.12.014.
- [5] Bergthorson JM. Recyclable metal fuels for clean and compact zero-carbon power. *Prog Energy Combust Sci* 2018;**68**:169–196. doi:10.1016/j.peccs.2018.05.001.
- [6] Marbán G, Valdés-Solís T. Towards the hydrogen economy? *Int J Hydrogen Energy* 2007;**32**:1625–1637. doi:10.1016/j.ijhydene.2006.12.017.
- [7] Brandon NP, Kurban Z. Clean energy and the hydrogen economy. *Philos Trans A* 2017;**375**:20160400. doi:10.1098/rsta.2016.0400.
- [8] Bullock RM, Helm ML. Molecular electrocatalysts for oxidation of hydrogen using earth-abundant metals: shoving protons around with proton relays. *Acc Chem Res* 2015;**48**:2017–2026. doi:10.1021/acs.accounts.5b00069.
- [9] Yang JY, Chen S, Dougherty WG, Kassel WS, Bullock RM, DuBois DL, Raugé S, Rousseau R, Dupuis M, DuBois MR. Hydrogen oxidation catalysis by a nickel diphosphine complex with pendant tert-butyl amines. *Chem Commun* 2010;**46**:8618–8620. doi:10.1039/c0cc03246h.
- [10] Dincer I, Acar C. Smart energy solutions with hydrogen options. *Int J Hydrogen Energy* 2018;**43**:8579–8599. doi:10.1016/j.ijhydene.2018.03.120.
- [11] Nikolaidis P, Poullikkas A. A comparative overview of hydrogen production processes. *Renew Sustain Energy Rev* 2017;**67**:597–611. doi:10.1016/j.rser.2016.09.044.
- [12] da Silva Veras T, Mozer TS, da Costa Rubim Messeder dos Santos D, da Silva César A. Hydrogen: Trends, production and characterization of the main process worldwide. *Int J Hydrogen Energy* 2017;**42**:2018–2033. doi:10.1016/j.ijhydene.2016.08.219.
- [13] Bouzek K, Janík L, Doucek A, Dlouhý P. *Implementační akční plán rozvoje vodíkového hospodářství v ČR*, 2012 [online]. Dostupné z: <https://www.hytep.cz/images/dokumenty-ke-stazeni/Hytep_IAP_2012_02_27.pdf> [cit. 17.3.2019].
- [14] Tkáč M, Stehlík K. Centrální výroba vodíku. *Chem. Listy* 2017;**111**:121–128.

-
- [15] Soundarrajan P, Schweighardt F. Hydrogen sensing and detection. In: *Hydrogen Fuel: Production, Transport, and Storage*. R. B. Gupta (Ed.), CRC Press; 2008, p. 495–534, [online]. Dostupné z: <https://www.researchgate.net/publication/265541692_Hydrogen_Sensing_and_Detection> [cit. 17.3.2019].
 - [16] Hübert T, Boon-Brett L, Black G, Banach U. Hydrogen sensors – A review. *Sensors Actuators B Chem* 2011;**157**:329–352. doi:10.1016/j.snb.2011.04.070.
 - [17] Korotcenkov G, Han SD, Stetter JR. Review of electrochemical hydrogen sensors. *Chem Rev* 2009;**109**:1402–1433. doi:10.1021/cr800339k.
 - [18] Silvester DS, Ward KR, Aldous L, Hardacre C, Compton RG. The electrochemical oxidation of hydrogen at activated platinum electrodes in room temperature ionic liquids as solvents. *J Electroanal Chem* 2008;**618**:53–60. doi:10.1016/j.jelechem.2008.02.018.
 - [19] Lee K, Yuan M, Wilcox J. Understanding deviations in hydrogen solubility predictions in transition metals through first-principles calculations. *J Phys Chem C* 2015;**119**:19642–19653. doi:10.1021/acs.jpcc.5b05469.
 - [20] Momirlan M, Veziroglu TN. The properties of hydrogen as fuel tomorrow in sustainable energy system for a cleaner planet. *Int J Hydrogen Energy* 2005;**30**:795–802. doi:10.1016/j.ijhydene.2004.10.011.
 - [21] Oriňáková R, Oriňák A. Recent applications of carbon nanotubes in hydrogen production and storage. *Fuel* 2011;**90**:3123–3140. doi:10.1016/j.fuel.2011.06.051.
 - [22] Hurník J. Vodík jako alternativní palivo pro spalovací motory. *Bakalářská práce*. Brno, Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2015.
 - [23] Stern AG. A new sustainable hydrogen clean energy paradigm. *Int J Hydrogen Energy* 2018;**43**:4244–4255. doi:10.1016/j.ijhydene.2017.12.180.
 - [24] Jung S-W, Lee EK, Lee S-Y. Communication—concentration-cell-type Nafion-based potentiometric hydrogen sensors. *ECS J Solid State Sci Technol* 2018;**7**:Q239–Q241. doi:10.1149/2.0321811jss.
 - [25] Staffell I, Scamman D, Velazquez Abad A, Balcombe P, Dodds PE, Ekins P, Shah N, Ward KR. The role of hydrogen and fuel cells in the global energy system. *Energy Environ Sci* 2019;**12**:463–491. doi:10.1039/C8EE01157E.
 - [26] Zeng K, Zhang D. Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications. *Prog Energy Combust Sci* 2010;**36**:307–326. doi:10.1016/j.pecs.2009.11.002.
 - [27] Doucek A, Tenkrát D, Dlouhý P. Vodíkové hospodářství a možnosti využití vodíku k regulaci obnovitelných zdrojů energie. *Paliva* 2011;**3**:1–7.
 - [28] Šváb M. *Trendy ve vývoji vodíkového hospodářství ve světě a možnosti uplatnění v České republice*, 2006 [online]. Dostupné z: <<https://www.mpo-efekt.cz/dokument/01.pdf>> [cit. 12.5.2019].
 - [29] Janicke MT, Kestenbaum H, Hagendorf U, Schüth F, Fichtner M, Schubert K. The controlled oxidation of hydrogen from an explosive mixture of gases using a microstructured reactor/heat exchanger and Pt/Al₂O₃ catalyst. *J Catal* 2000;**191**:282–293. doi:10.1006/jcat.2000.2819.
 - [30] Penner SS. Steps toward the hydrogen economy. *Energy* 2006;**31**:33–43. doi:10.1016/j.energy.2004.04.060.

-
- [31] Durst J, Siebel A, Simon C, Hasché F, Herranz J, Gasteiger HA. New insights into the electrochemical hydrogen oxidation and evolution reaction mechanism. *Energy Environ Sci* 2014;**7**:2255–2260. doi:10.1039/C4EE00440J.
 - [32] Morales-Guio CG, Stern L-A, Hu X. Nanostructured hydrotreating catalysts for electrochemical hydrogen evolution. *Chem Soc Rev* 2014;**43**:6555–6569. doi:10.1039/C3CS60468C.
 - [33] Wu L, Guo X, Xu Y, Xiao Y, Qian J, Xu Y, Guan Z, He Y, Zeng Y. Electrocatalytic activity of porous Ni–Fe–Mo–C–LaNi₅ sintered electrodes for hydrogen evolution reaction in alkaline solution. *RSC Adv* 2017;**7**:32264–32274. doi:10.1039/C7RA00550D.
 - [34] Stojić DL, Marčeta MP, Sovilj SP, Miljanić ŠS. Hydrogen generation from water electrolysis-possibilities of energy saving. *J Power Sources* 2003;**118**:315–319. doi:10.1016/S0378-7753(03)00077-6.
 - [35] Sakthivel M, Weppner W. A portable limiting current solid-state electrochemical diffusion hole type hydrogen sensor device for biomass fuel reactors: Engineering aspect. *Int J Hydrogen Energy* 2008;**33**:905–911. doi:10.1016/j.ijhydene.2007.10.048.
 - [36] Bičáková O. Možnosti výroby vodíku biologickými procesy. *Paliva* 2010;**2**:103–112.
 - [37] Aydemir M, Akyüz D, Agopcan B, Şener MK, Karaca Albayrak F, Sarioğlu C, Koca A. Photocatalytic–electrocatalytic dual hydrogen production system. *Int J Hydrogen Energy* 2016;**41**:8209–8220. doi:10.1016/j.ijhydene.2015.12.085.
 - [38] De Crisci AG, Moniri A, Xu Y. Hydrogen from hydrogen sulfide: towards a more sustainable hydrogen economy. *Int J Hydrogen Energy* 2019;**44**:1299–1327. doi:10.1016/j.ijhydene.2018.10.035.
 - [39] Sharma K. Carbohydrate-to-hydrogen production technologies: A mini-review. *Renew Sustain Energy Rev* 2019;**105**:138–143. doi:10.1016/j.rser.2019.01.054.
 - [40] Voldsund M, Jordal K, Anantharaman R. Hydrogen production with CO₂ capture. *Int J Hydrogen Energy* 2016;**41**:4969–4992. doi:10.1016/j.ijhydene.2016.01.009.
 - [41] Hadrava J, Vokatý R, Hlinčík T, Tenkrát D. Porovnání kvality vodíku z různých technologií výroby. *Paliva* 2013;**5**:79–83.
 - [42] *World Energy Issues Monitor 2019*, 2019 [online]. Dostupné z: <<https://www.worldenergy.org/wp-content/uploads/2019/02/1.-World-Energy-Issues-Monitor-2019-Interactive-Full-Report.pdf>> [cit. 4.5.2019].
 - [43] Hadrava J, Vokatý R. Čištění vodíku pro použití v palivových článcích. *Paliva* 2014;**6**:66–72.
 - [44] Kalamaras CM, Efstathiou AM. Hydrogen production technologies: Current state and future developments. *Conf Pap Energy* 2013;**2013**:1–9. doi:10.1155/2013/690627.
 - [45] Barreto L, Makihiro A, Riahi K. The hydrogen economy in the 21st century: a sustainable development scenario. *Int J Hydrogen Energy* 2003;**28**:267–284. doi:10.1016/S0360-3199(02)00074-5.
 - [46] Saeedmanesh A, Mac Kinnon MA, Brouwer J. Hydrogen is essential for sustainability. *Curr Opin Electrochem* 2018;**12**:166–181. doi:10.1016/j.coelec.2018.11.009.
 - [47] Zacharia R, ullah Rather S. Review of solid state hydrogen storage methods adopting different kinds of novel materials. *J Nanomater* 2015;**2015**:1–18. doi:10.1155/2015/914845.

-
- [48] Sakintuna B, Lamari-Darkrim F, Hirscher M. Metal hydride materials for solid hydrogen storage: A review[☆]. *Int J Hydrogen Energy* 2007;**32**:1121–1140. doi:10.1016/j.ijhydene.2006.11.022.
 - [49] Principi G, Agresti F, Maddalena A, Lo Russo S. The problem of solid state hydrogen storage. *Energy* 2009;**34**:2087–2091. doi:10.1016/j.energy.2008.08.027.
 - [50] Makepeace JW, He T, Weidenthaler C, Jensen TR, Chang F, Vegge T, Ngene P, Kojima Y, de Jongh PE, Chen P, David WIF. Reversible ammonia-based and liquid organic hydrogen carriers for high-density hydrogen storage: Recent progress. *Int J Hydrogen Energy* 2019;**44**:7746–7767. doi:10.1016/j.ijhydene.2019.01.144.
 - [51] Boon-Brett L, Bousek J, Castello P, Salyk O, Harskamp F, Aldea L, Tinaut F. Reliability of commercially available hydrogen sensors for detection of hydrogen at critical concentrations: Part I – Testing facility and methodologies. *Int J Hydrogen Energy* 2008;**33**:7648–7657. doi:10.1016/j.ijhydene.2008.10.004.
 - [52] Grimes CA, Ong KG, Varghese OK, Yang X, Mor G, Paulose M, Dickey EC, Ruan C, Pishko MV, Kendig JW, Mason AJ. A sentinel sensor network for hydrogen sensing. *Sensors* 2003;**3**:69–82. doi:10.3390/s30300069.
 - [53] Li Y, Li X, Tang Z, Wang J, Yu J, Tang Z. Potentiometric hydrogen sensors based on yttria-stabilized zirconia electrolyte (YSZ) and CdWO₄ interface. *Sensors Actuators B Chem* 2016;**223**:365–371. doi:10.1016/j.snb.2015.09.110.
 - [54] Hanrahan G, Patil DG, Wang J. Electrochemical sensors for environmental monitoring: design, development and applications. *J Environ Monit* 2004;**6**:657–664. doi:10.1039/b403975k.
 - [55] Patton JF, Hunter SR, Sepaniak MJ, Daskos PG, Smith DB. Rapid response microsensor for hydrogen detection using nanostructured palladium films. *Sensors Actuators A Phys* 2010;**163**:464–470. doi:10.1016/j.sna.2010.08.025.
 - [56] Baselt DR, Fruhberger B, Klaassen E, Cemalovic S, Britton Jr. CL, Patel SV, Mlsna TE, McCorkle D, Warmack B. Design and performance of a microcantilever-based hydrogen sensor. *Sensors Actuators B Chem* 2003;**88**:120–131. doi:10.1016/S0925-4005(02)00315-5.
 - [57] Risby TH, Solga SF. Current status of clinical breath analysis. *Appl Phys B* 2006;**85**:421–426. doi:10.1007/s00340-006-2280-4.
 - [58] Watanabe M, Inoue R, Ichikawa D, Furusaki K. Development of thermal conductivity type hydrogen sensor. *ECS Trans* 2010;**28**:31–42. doi:10.1149/1.3489930.
 - [59] Boon-Brett L, Bousek J, Moretto P. Reliability of commercially available hydrogen sensors for detection of hydrogen at critical concentrations: Part II – selected sensor test results. *Int J Hydrogen Energy* 2009;**34**:562–571. doi:10.1016/j.ijhydene.2008.10.033.
 - [60] Jakubik WP. Investigations of thin film structures of WO₃ and WO₃ with Pd for hydrogen detection in a surface acoustic wave sensor system. *Thin Solid Films* 2007;**515**:8345–8350. doi:10.1016/j.tsf.2007.03.024.
 - [61] Jakubik WP, Urbańczyk MW, Kochowski S, Bodzenta J. Palladium and phthalocyanine bilayer films for hydrogen detection in a surface acoustic wave sensor system. *Sensors Actuators B Chem* 2003;**96**:321–328. doi:10.1016/S0925-4005(03)00551-3.

-
- [62] Dai J, Zhu L, Wang G, Xiang F, Qin Y, Wang M, Yang M. Optical fiber grating hydrogen sensors: A Review. *Sensors* 2017;**17**:577–591. doi:10.3390/s17030577.
 - [63] Zhang Y, Peng H, Qian X, Zhang Y, An G, Zhao Y. Recent advancements in optical fiber hydrogen sensors. *Sensors Actuators B Chem* 2017;**244**:393–416. doi:10.1016/j.snb.2017.01.004.
 - [64] Jakubik WP, Urbańczyk MW, Bodzenta J, Pietrzyk MA. Investigations on the resistance of the metal-free phthalocyanine and palladium bilayer sensor structure influenced by hydrogen. *Sensors Actuators B Chem* 2005;**105**:340–345. doi:10.1016/j.snb.2004.06.022.
 - [65] Yoshimura K, Nakano S, Uchinashi S, Yamaura S, Kimura H, Inoue A. A hydrogen sensor based on Mg–Pd alloy thin film. *Meas Sci Technol* 2007;**18**:3335–3338. doi:10.1088/0957-0233/18/11/011.
 - [66] Maffei N, Kuriakose AK. A hydrogen sensor based on a hydrogen ion conducting solid electrolyte. *Sensors Actuators B Chem* 1999;**56**:243–246. doi:10.1016/S0925-4005(99)00190-2.
 - [67] Zosel J, Schiffel G, Gerlach F, Ahlborn K, Sasum U, Vashook V, Guth U. Electrode materials for potentiometric hydrogen sensors. *Solid State Ionics* 2006;**177**:2301–2304. doi:10.1016/j.ssi.2006.01.004.
 - [68] Samec Z, Opekar F, Crijns GJEF. Solid-state hydrogen sensor based on a solid-polymer electrolyte. *Electroanalysis* 1995;**7**:1054–1058. doi:10.1002/elan.1140071111.
 - [69] Volkov A, Gorbova E, Vylkov A, Medvedev D, Demin A, Tsiakaras P. Design and applications of potentiometric sensors based on proton-conducting ceramic materials. A brief review. *Sensors Actuators B Chem* 2017;**244**:1004–1015. doi:10.1016/j.snb.2017.01.097.
 - [70] Henriksson J, Villanueva LG, Brugger J. Ultra-low power hydrogen sensing based on a palladium-coated nanomechanical beam resonator. *Nanoscale* 2012;**4**:5059–5064. doi:10.1039/c2nr30639e.
 - [71] La D-D, Kim CK, Jun TS, Jung Y, Seong GH, Choo J, Kim YS. Pt nanoparticle-supported multiwall carbon nanotube electrodes for amperometric hydrogen detection. *Sensors Actuators B Chem* 2011;**155**:191–198. doi:10.1016/j.snb.2010.11.045.
 - [72] Shen C, Barrios E, McInnis M, Zuyus J, Zhai L. Fabrication of graphene aerogels with heavily loaded metallic nanoparticles. *Micromachines* 2017;**8**:47–60. doi:10.3390/mi8020047.
 - [73] Lavanya N, Sekar C, Fazio E, Neri F, Leonardi SG, Neri G. Development of a selective hydrogen leak sensor based on chemically doped SnO₂ for automotive applications. *Int J Hydrogen Energy* 2017;**42**:10645–10655. doi:10.1016/j.ijhydene.2017.03.027.
 - [74] Liu B, Cai D, Liu Y, Wang D, Wang L, Xie W, Li Q, Wang T. Strongly coupled hybrid nanostructures for selective hydrogen detection – understanding the role of noble metals in reducing cross-sensitivity. *Nanoscale* 2014;**6**:4758–4764. doi:10.1039/C3NR06569C.
 - [75] Shen Y, Wang W, Fan A, Wei D, Liu W, Han C, Shen Y, Meng D, San X. Highly sensitive hydrogen sensors based on SnO₂ nanomaterials with different morphologies. *Int J Hydrogen Energy* 2015;**40**:15773–15779. doi:10.1016/j.ijhydene.2015.09.077.
 - [76] Li H-H, He Y, Jin P-P, Cao Y, Fan M-H, Zou X, Li G-D. Highly selective detection of trace hydrogen against CO and CH₄ by Ag/Ag₂O–SnO₂ composite microstructures. *Sensors Actuators B Chem* 2016;**228**:515–522. doi:10.1016/j.snb.2016.01.078.

-
- [77] Toan NV, Chien NV, Duy NV, Hong HS, Nguyen H, Hoa ND, Hieu NV. Fabrication of highly sensitive and selective H₂ gas sensor based on SnO₂ thin film sensitized with micro-sized Pd islands. *J Hazard Mater* 2016;**301**:433–442. doi:10.1016/j.jhazmat.2015.09.013.
 - [78] Ramesh C, Velayutham G, Murugesan N, Ganesan V, Manivannan V, Periaswami G. Studies on modified anode polymer hydrogen sensor. *Ionics* 2004;**10**:50–55. doi:10.1007/BF02410305.
 - [79] Bouchet R, Rosini S, Vitter G, Siebert E. A solid-state potentiometric sensor based on polybenzimidazole for hydrogen determination in air. *J Electrochem Soc* 2002;**149**:H119–H122. doi:10.1149/1.1471892.
 - [80] Miura N, Kato H, Yamazoe N, Seiyama T. An improved type of proton conductor sensor sensitive to H₂ and CO at room temperature. *Chem Lett* 1983;**12**:1573–1576. doi:10.1246/cl.1983.1573.
 - [81] Miura N, Harada T, Shimizu Y, Yamazoe N. Cordless solid-state hydrogen sensor using proton-conductor thick film. *Sensors Actuators B Chem* 1990;**1**:125–129. doi:10.1016/0925-4005(90)80186-4.
 - [82] Lu G, Miura N, Yamazoe N. High-temperature hydrogen sensor based on stabilized zirconia and a metal oxide electrode. *Sensors Actuators B Chem* 1996;**35**:130–135. doi:10.1016/S0925-4005(97)80042-1.
 - [83] Akamatsu T, Itoh T, Shin W. Mixed-potential gas sensors using an electrolyte consisting of zinc phosphate glass and benzimidazole. *Sensors* 2017;**17**:97–104. doi:10.3390/s17010097.
 - [84] Hong J, Lee S, Seo J, Pyo S, Kim J, Lee T. A highly sensitive hydrogen sensor with gas selectivity using a PMMA membrane-coated Pd nanoparticle/single-layer graphene hybrid. *ACS Appl Mater Interfaces* 2015;**7**:3554–3561. doi:10.1021/am5073645.
 - [85] Tang Y, He J, Gao X, Yang T, Zeng X. Continuous amperometric hydrogen gas sensing in ionic liquids. *Analyst* 2018;**143**:4136–4146. doi:10.1039/C8AN00577J.
 - [86] Nádherná M, Opekar F, Reiter J. Ionic liquid–polymer electrolyte for amperometric solid-state NO₂ sensor. *Electrochim Acta* 2011;**56**:5650–5655. doi:10.1016/j.electacta.2011.04.022.
 - [87] Chang SC, Stetter JR, Cha CS. Amperometric gas sensors. *Talanta* 1993;**40**:461–477. doi:10.1016/0039-9140(93)80002-9.
 - [88] Stetter JR, Li J. Amperometric gas sensors - A review. *Chem Rev* 2008;**108**:352–366. doi:10.1021/cr0681039.
 - [89] Fominski V, Romanov R, Zuev V, Soloviev A, Goikhman A, Maksimova K, Shvets P, Demin M. Comparison of hydrogen detection by WO/SiC and Pt/WO/SiC structures using amperometric and potentiometric modes of measurement. *Thin Solid Films* 2019;**669**:461–470. doi:10.1016/j.tsf.2018.11.031.
 - [90] Kalyakin AS, Fadeev GI, Volkov AN, Gorbova EV, Demin AK. Electrodes for potentiometric solid-electrolyte sensors with nonseparated gas spaces for measuring the contents of combustible CO and H₂ gases in gas mixtures. *Russ J Electrochem* 2015;**51**:134–141. doi:10.1134/s1023193515020068.
 - [91] Tang Z, Li X, Yang J, Yu J, Wang J, Tang Z. Mixed potential hydrogen sensor using ZnWO₄ sensing electrode. *Sensors Actuators B Chem* 2014;**195**:520–525. doi:10.1016/j.snb.2014.01.086.

- [92] Li Y, Li X, Tang Z, Tang Z, Yu J, Wang J. Hydrogen sensing of the mixed-potential-type $\text{MnWO}_4/\text{YSZ}/\text{Pt}$ sensor. *Sensors Actuators B Chem* 2015;**206**:176–180. doi:10.1016/j.snb.2014.09.055.
- [93] Li Y, Li X, Tang Z, Wang J, Yu J, Tang Z. Potentiometric hydrogen sensors based on yttria-stabilized zirconia electrolyte (YSZ) and CdWO_4 interface. *Sensors Actuators B Chem* 2016;**223**:365–371. doi:10.1016/j.snb.2015.09.110.
- [94] Rashid M, Hussain A, Shoaib M, Basit MA, Khan H, Kim YS. An amperometric hydrogen sensor based on Pt nanoparticles supported multi-wall carbon nanotubes. *J Electroanal Chem* 2019;**833**:173–180. doi:10.1016/j.jelechem.2018.11.038.
- [95] Do J-S, Chen Y-Y, Tsai M-L. Planar solid-state amperometric hydrogen gas sensor based on Nafion®/Pt/nano-structured polyaniline/Au/ Al_2O_3 electrode. *Int J Hydrogen Energy* 2018;**43**:14848–14858. doi:10.1016/j.ijhydene.2018.06.028.
- [96] Fadeyev G, Kalyakin A, Gorbova E, Brouzgou A, Demin A, Volkov A, Tsiakaras P. A simple and low-cost amperometric sensor for measuring H_2 , CO, and CH_4 . *Sensors Actuators B Chem* 2015;**221**:879–883. doi:10.1016/j.snb.2015.07.034.
- [97] Jayanthi E, Murugesan N, Suneesh AS, Ramesh C, Anthonysamy S. Sensing behavior of room temperature amperometric H_2 sensor with Pd electrodeposited from ionic liquid electrolyte as sensing electrode. *J Electrochem Soc* 2017;**164**:H5210–H5217. doi:10.1149/2.0331708jes.
- [98] Kalyakin A, Lyagaeva J, Medvedev D, Volkov A, Demin A, Tsiakaras P. Characterization of proton-conducting electrolyte based on $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{YO}_{3-\delta}$ and its application in a hydrogen amperometric sensor. *Sensors Actuators B Chem* 2016;**225**:446–452. doi:10.1016/j.snb.2015.11.064.
- [99] Kadhim IH, Hassan HA. Hydrogen gas sensing based on SnO_2 nanostructure prepared by sol–gel spin coating method. *J Electron Mater* 2017;**46**:1419–1426. doi:10.1007/s11664-016-5166-1.
- [100] Mondal B, Basumatari B, Das J, Roychaudhury C, Saha H, Mukherjee N. ZnO– SnO_2 based composite type gas sensor for selective hydrogen sensing. *Sensors Actuators B Chem* 2014;**194**:389–396. doi:10.1016/j.snb.2013.12.093.
- [101] Wang Y, Zhao Z, Sun Y, Li P, Ji J, Chen Y, Zhang W, Hu J. Fabrication and gas sensing properties of Au-loaded SnO_2 composite nanoparticles for highly sensitive hydrogen detection. *Sensors Actuators B Chem* 2017;**240**:664–673. doi:10.1016/j.snb.2016.09.024.
- [102] Kim JH, Jeon JG, Ovalle-Robles R, Kang TJ. Aerogel sheet of carbon nanotubes decorated with palladium nanoparticles for hydrogen gas sensing. *Int J Hydrogen Energy* 2018;**43**:6456–6461. doi:10.1016/j.ijhydene.2018.01.090.
- [103] Sheng W, Zhuang Z, Gao M, Zheng J, Chen JG, Yan Y. Correlating hydrogen oxidation and evolution activity on platinum at different pH with measured hydrogen binding energy. *Nat Commun* 2015;**6**:5848–5853. doi:10.1038/ncomms6848.
- [104] Sheng W, Gasteiger HA, Shao-Horn Y. Hydrogen oxidation and evolution reaction kinetics on platinum: acid vs alkaline electrolytes. *J Electrochem Soc* 2010;**157**:B1529–B1536. doi:10.1149/1.3483106.

-
- [105] Durst J, Simon C, Hasché F, Gasteiger HA. Hydrogen oxidation and evolution reaction kinetics on carbon supported Pt, Ir, Rh, and Pd electrocatalysts in acidic media. *J Electrochem Soc* 2015;**162**:F190–F203. doi:10.1149/2.0981501jes.
- [106] Al-Odail FA, Anastasopoulos A, Hayden BE. The hydrogen evolution reaction and hydrogen oxidation reaction on thin film PdAu alloy surfaces. *Phys Chem Chem Phys* 2010;**12**:11398–11406. doi:10.1039/b924656h.
- [107] Skúlason E, Tripkovic V, Björketun ME, Gudmundsdóttir S, Karlberg G, Rossmeisl J, Bligaard T, Jónsson H, Nørskov JK. Modeling the electrochemical hydrogen oxidation and evolution reactions on the basis of density functional theory calculations. *J Phys Chem C* 2010;**114**:18182–18197. doi:10.1021/jp1048887.
- [108] Alia SM, Pivovar BS. Evaluating hydrogen evolution and oxidation in alkaline media to establish baselines. *J Electrochem Soc* 2018;**165**:F441–F455. doi:10.1149/2.0361807jes.
- [109] Liao L, Wang S, Xiao J, Bian X, Zhang Y, Scanlon MD, Hu X, Tang Y, Liu B, Girault HH. A nanoporous molybdenum carbide nanowire as an electrocatalyst for hydrogen evolution reaction. *Energy Environ Sci* 2014;**7**:387–392. doi:10.1039/C3EE42441C.
- [110] Manton JC, Hidalgo D, Frayne L, Brandon MP, Vos JG, Pryce MT. Electrocatalytic hydrogen evolution using metal-free porphyrins. *Int J Hydrogen Energy* 2018;**43**:18843–18849. doi:10.1016/j.ijhydene.2018.08.017.
- [111] Zagal JH, Griveau S, Silva JF, Nyokong T, Bedioui F. Metallophthalocyanine-based molecular materials as catalysts for electrochemical reactions. *Coord Chem Rev* 2010;**254**:2755–2791. doi:10.1016/j.ccr.2010.05.001.
- [112] Yamazaki S. Metalloporphyrins and related metallomacrocycles as electrocatalysts for use in polymer electrolyte fuel cells and water electrolyzers. *Coord Chem Rev* 2018;**373**:148–166. doi:10.1016/j.ccr.2017.09.016.
- [113] Chen A, Kong A, Fan X, Yang X, Li C, Chen Z, Shan Y. High-efficiency copper-based electrocatalysts for oxygen electroreduction by heating metal-phthalocyanine at superhigh temperature. *Int J Hydrogen Energy* 2017;**42**:16557–16567. doi:10.1016/j.ijhydene.2017.05.188.
- [114] Yuan Y-J, Tu J-R, Lu H-W, Yu Z-T, Fan X-X, Zou Z-G. Neutral nickel(II) phthalocyanine as a stable catalyst for visible-light-driven hydrogen evolution from water. *Dalt Trans* 2016;**45**:1359–1363. doi:10.1039/C5DT04311E.
- [115] Osmanbas OA, Koca A, Kandaz M, Karaca F. Electrocatalytic activity of phthalocyanines bearing thiophenes for hydrogen production from water. *Int J Hydrogen Energy* 2008;**33**:3281–3288. doi:10.1016/j.ijhydene.2008.04.018.
- [116] Abbaspour A, Mirahmadi E. Electrocatalytic hydrogen evolution reaction on microwave assisted sol-gel-derived carbon ceramic electrodes modified with metallophthalocyanines. *J Electroanal Chem* 2011;**652**:32–36. doi:10.1016/j.jelechem.2010.12.008.
- [117] Morozan A, Campidelli S, Filoramo A, Jousselme B, Palacin S. Catalytic activity of cobalt and iron phthalocyanines or porphyrins supported on different carbon nanotubes towards oxygen reduction reaction. *Carbon* 2011;**49**:4839–4847. doi:10.1016/j.carbon.2011.07.004.

- [118] Öztaş B, Akyüz D, Koca A. Immobilization of alkynyl functionalized manganese phthalocyanine via click electrochemistry for electrocatalytic oxygen evolution reaction. *Phys Chem Chem Phys* 2017;**19**:26121–26131. doi:10.1039/C7CP04354F.
- [119] Losse S, Vos JG, Rau S. Catalytic hydrogen production at cobalt centres. *Coord Chem Rev* 2010;**254**:2492–2504. doi:10.1016/j.ccr.2010.06.004.
- [120] Yang J, Cai C, Li Y, Gao L, Guo H, Wang B, Pu B, Niu X. In-situ cobalt and nitrogen doped mesoporous graphitic carbon electrocatalyst via directly pyrolyzing hyperbranched cobalt phthalocyanine for hydrogen evolution reaction. *Electrochim Acta* 2018;**262**:48–56. doi:10.1016/j.electacta.2018.01.014.
- [121] Özçeşmeci İ, Demir A, Akyüz D, Koca A, Gül A. Electrocatalytic hydrogen evolution reaction with a supramolecular cobalt(II)phthalocyanine carrying four cobaloxime moieties. *Inorganica Chim Acta* 2017;**466**:591–598. doi:10.1016/j.ica.2017.07.024.
- [122] Koca A. Hydrogen evolution reaction on glassy carbon electrode modified with titanyl phthalocyanines. *Int J Hydrogen Energy* 2009;**34**:2107–2112. doi:10.1016/j.ijhydene.2009.01.013.
- [123] Maruyama J, Ioroi T, Siroma Z, Hasegawa T, Mineshige A. Hydrogen Evolution by Carbonaceous Nanoparticle Aggregates that were derived from Cobalt Phthalocyanine. *ChemCatChem* 2013;**5**:130–133. doi:10.1002/cctc.201200550.
- [124] Koca A, Sener MK, Koçak MB, Gül A. Investigation of the electrocatalytic activity of metalophthalocyanine complexes for hydrogen production from water. *Int J Hydrogen Energy* 2006;**31**:2211–2216. doi:10.1016/j.ijhydene.2006.02.010.
- [125] Jafari MJ, Azim-Araghi ME, Barhemat S, Riyazi S. Effect of post-deposition annealing on surface morphology and gas sensing properties of palladium phthalocyanine thin films. *Surf Interface Anal* 2012;**44**:601–608. doi:10.1002/sia.4831.
- [126] de la Torre G, Claessens CG, Torres T. Phthalocyanines: old dyes, new materials. Putting color in nanotechnology. *Chem Commun* 2007:2000–2015. doi:10.1039/B614234F.
- [127] Klusáčková M. Charakterizace elektrody modifikované pyridinoporfyrázinátovým filmem a její využití v elektrochemickém senzoru. *Diplomová práce*. Praha, Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta, 2011.
- [128] Chen J, Zhang J, Tse Y-H, Janda P, Christendat D, Lever ABP. Surface electrochemistry of N,N',N'',N'''-tetramethyl-tetra-3,4-pyridinoporphyrazinocobalt(II). *J Porphyr Phthalocyanines* 2006;**10**:1238–1248. doi:10.1142/S1088424606000600.
- [129] Richoux M-C, Abou-Gamra ZM. Redox properties of zinc(II) tetra-N-methyl-2,3-pyridinoporphyrazine in aqueous solution. *Inorganica Chim Acta* 1986;**118**:115–118. doi:10.1016/S0020-1693(00)81371-7.
- [130] Kasuga K, Morisada M, Handa M, Sogabe K. Conductivity of reduced metallo-tetra-N-methyl-2,3-pyridinoporphyrazine complexes. *Inorganica Chim Acta* 1990;**174**:161–163. doi:10.1016/S0020-1693(00)80294-7.
- [131] Sakamoto K, Kato T, Ohno-Okumura E, Watanabe M, Cook MJ. Synthesis of novel cationic amphiphilic phthalocyanine derivatives for next generation photosensitizer using photodynamic therapy of cancer. *Dye Pigment* 2005;**64**:63–71. doi:10.1016/j.dyepig.2004.04.004.

- [132] Thamae M, Nyokong T. Cobalt(II) porphyrazine catalysed reduction of nitrite. *J Electroanal Chem* 1999;**470**:126–135. doi:10.1016/S0022-0728(99)00224-7.
- [133] Thamae MA, Nyokong T. Spectroscopic studies of the interaction of cobalt(II) *N,N',N'',N'''*-tetramethyltetra-3,4-pyridinoporphyrzine with amino acids and nitrogen oxides. *J Porphyr Phthalocyanines* 2001;**5**:839–845. doi:10.1002/jpp.551.
- [134] Moeno S, Idowu M, Nyokong T. Spontaneous charge transfer between zinc tetramethyl-tetra-2,3-pyridinoporphyrzine and CdTe and ZnS quantum dots. *Inorganica Chim Acta* 2008;**361**:2950–2956. doi:10.1016/j.ica.2008.02.048.
- [135] Muthukumar P, Kim H-S, Ku K-S, Park JH, Son Y-A. Synthesis, characterization and aggregation and fluorescence properties of novel highly soluble zinc phthalocyanines bearing tetrakis-4-(3-(piperidin-1-yl)phenoxy) with tetra and dodecachloro substituents. *Fibers Polym* 2016;**17**:553–559. doi:10.1007/s12221-016-5812-5.
- [136] Biyiklioglu Z, Alp H. Synthesis, characterization, electropolymerization and aggregation properties of axially diethyl-dimethylaminophenoxypropanoxy substituted silicon phthalocyanines and their water soluble derivatives. *Dye Pigment* 2016;**132**:213–222. doi:10.1016/j.dyepig.2016.05.004.
- [137] Palewska K, Sworakowski J, Lipiński J. Molecular aggregation in soluble phthalocyanines – Chemical interactions vs. π -stacking. *Opt Mater* 2012;**34**:1717–1724. doi:10.1016/j.optmat.2012.02.009.
- [138] Wei S, Huang D, Meng Q. Synthesis and properties of some novel soluble metallophthalocyanines containing the 3-trifluoromethylphenoxy moiety. *Dye Pigment* 2003;**56**:1–6. doi:10.1016/S0143-7208(02)00104-3.
- [139] Bıyıklioğlu Z, Çakır V, Çakır D, Kantekin H. Crown ether-substituted water soluble phthalocyanines and their aggregation, electrochemical studies. *J Organomet Chem* 2014;**749**:18–25. doi:10.1016/j.jorganchem.2013.07.079.
- [140] Smith TD, Livorness J, Taylor H, Pilbrow JR, Sinclair GR. Physico-chemical study of copper(II) and cobalt(II) chelates of tetra-2,3-pyridinoporphyrzine. *J Chem Soc Dalt Trans* 1983:1391–1400. doi:10.1039/dt9830001391.
- [141] Tse Y-H, Janda P, Lever ABP. Electrode with electrochemically deposited *N,N',N'',N'''*-tetramethyltetra-3,4-pyridinoporphyrzinecobalt(I) for detection of sulfide ion. *Anal Chem* 1994;**66**:384–390. doi:10.1021/ac00075a012.
- [142] Erdoğmuş A, Booyesen IN, Nyokong T. Synthesis and electrochemical properties of new tetra substituted cobalt phthalocyanine complexes, and their application in electrode modification for the electrocatalysis of l-cysteine. *Synth Met* 2011;**161**:241–250. doi:10.1016/j.synthmet.2010.11.028.
- [143] Donzello MP, Ercolani C, Novakova V, Zimcik P, Stuzhin PA. Tetrapyrzineporphyrzines and their metal derivatives. Part I: Synthesis and basic structural information. *Coord Chem Rev* 2016;**309**:107–179. doi:10.1016/j.ccr.2015.09.006.
- [144] Maree S, Nyokong T. Electrocatalytic behavior of substituted cobalt phthalocyanines towards the oxidation of cysteine. *J Electroanal Chem* 2000;**492**:120–127. doi:10.1016/S0022-0728(00)00281-3.

-
- [145] Akyüz D, Keskin B, Şahintürk U, Koca A. Electrocatalytic hydrogen evolution reaction on reduced graphene oxide electrode decorated with cobaltphthalocyanine. *Appl Catal B Environ* 2016; **188**:217–226. doi:10.1016/j.apcatb.2016.02.003.
- [146] Akyüz D, Dinçer H, Özkaya AR, Koca A. Electrocatalytic hydrogen evolution reaction with metallophthalocyanines modified with click electrochemistry. *Int J Hydrogen Energy* 2015; **40**:12973–12984. doi:10.1016/j.ijhydene.2015.07.123.
- [147] Mohammed I, Nemakal M, Sajjan VA, Puttappashetty DB, Sannegowda LK. Electropolymerized film of cobalt tetrabenzimidazolephthalocyanine for the amperometric detection of H₂O₂. *J Electroanal Chem* 2018; **826**:96–103. doi:10.1016/j.jelechem.2018.08.029.
- [148] Wang K, Dai L, Liu Q, Li H, Ju C, Wu J, Li H. Electrodeposition of unsubstituted iron phthalocyanine nano-structure film in a functionalized ionic liquid and its electrocatalytic and electroanalysis applications. *Analyst* 2011; **136**:4344–4349. doi:10.1039/c1an15476a.
- [149] Abe T, Taguchi F, Imaya H, Zhao F, Zhang J, Kaneko M. Highly active electrocatalysis by cobalt tetraphenylporphyrin incorporated in a Nafion membrane for proton reduction. *Polym Adv Technol* 1998; **9**:559–562. doi:10.1002/(SICI)1099-1581(199809)9:9<559::AID-PAT818>3.0.CO;2-1.
- [150] Maringa A, Mashazi P, Nyokong T. Characterization of electrodes modified by one pot or step by step electro-click reaction and axial ligation of iron tetracarboxyphthalocyanine. *Electrochim Acta* 2014; **145**:237–244. doi:10.1016/j.electacta.2014.09.011.
- [151] İpek Y, Dinçer H, Koca A. Electrode modification based on “click electrochemistry” between terminal-alkynyl substituted cobalt phthalocyanine and 4-azidoaniline. *Sensors Actuators B Chem* 2014; **193**:830–837. doi:10.1016/j.snb.2013.12.031.
- [152] Mao X, Rutledge GC, Hatton TA. Nanocarbon-based electrochemical systems for sensing, electrocatalysis, and energy storage. *Nano Today* 2014; **9**:405–432. doi:10.1016/j.nantod.2014.06.011.
- [153] Canales C, Olea AF, Gidi L, Arce R, Ramírez G. Enhanced light-induced hydrogen evolution reaction by supramolecular systems of cobalt(II) and copper(II) octaethylporphyrins on glassy carbon electrodes. *Electrochim Acta* 2017; **258**:850–857. doi:10.1016/j.electacta.2017.11.135.
- [154] Liu L, Zha D-W, Wang Y, He J-B. A nitrogen- and sulfur-rich conductive polymer for electrocatalytic evolution of hydrogen in acidic electrolytes. *Int J Hydrogen Energy* 2014; **39**:14712–14719. doi:10.1016/j.ijhydene.2014.07.040.
- [155] Klusáčková M, Janda P, Tarábková H. Hydrogen evolution reaction enhanced by water-soluble metallopyridinoporphyrazine complex adsorbed on highly oriented pyrolytic graphite. *Int J Hydrogen Energy* 2019; **44**:11431–11440. doi:10.1016/j.ijhydene.2019.03.177.
- [156] Abbaspour A, Mirahmadi E. Electrocatalytic hydrogen evolution reaction on carbon paste electrode modified with Ni ferrite nanoparticles. *Fuel* 2013; **104**:575–582. doi:10.1016/j.fuel.2012.07.016.
- [157] Janda P, Weber J, Dunsch L, Lever ABP. Detection of ascorbic acid using a carbon fiber microelectrode coated with cobalt tetramethylpyridoporphyrazine. *Anal Chem* 1996; **68**:960–965. doi:10.1021/ac950323r.

- [158] Zhang J, Pietro WJ, Lever ABP. Rotating ring-disk electrode analysis of CO₂ reduction electrocatalyzed by a cobalt tetramethylpyridoporphyrazine on the disk and detected as CO on a platinum ring. *J Electroanal Chem* 1996;**403**:93–100. doi:10.1016/0022-0728(95)04270-9.
- [159] Zhang J, Tse Y, Pietro WJ, Lever ABP. Electrocatalytic activity of N,N',N'',N'''-tetramethyl-tetra-3,4-pyridoporphyrazinocobalt(II) adsorbed on a graphite electrode towards the oxidation of hydrazine and hydroxylamine. *J Electroanal Chem* 1996;**406**:203–211. doi:10.1016/0022-0728(95)04454-X.
- [160] Koca A, Özçeşmeci M, Hamuryudan E. Substituents effects to the electrochemical, and in situ spectroelectrochemical behavior of metallophthalocyanines: Electrocatalytic application for hydrogen evolution reaction. *Electroanalysis* 2010;**22**:1623–1633. doi:10.1002/elan.200900545.
- [161] Koca A, Kalkan A, Bayır ZA. Electrocatalytic oxygen reduction and hydrogen evolution reactions on phthalocyanine modified electrodes: Electrochemical, in situ spectroelectrochemical, and in situ electrocolorimetric monitoring. *Electrochim Acta* 2011;**56**:5513–5525. doi:10.1016/j.electacta.2011.03.068.
- [162] Osmanbaş ÖA, Koca A, Özçeşmeci İ, Okur Aİ, Gül A. Voltammetric, spectroelectrochemical, and electrocatalytic properties of thiol-derivatized phthalocyanines. *Electrochim Acta* 2008;**53**:4969–4980. doi:10.1016/j.electacta.2008.02.021.
- [163] Collman JP, Wagenknecht PS, Hutchison JE, Lewis NS, Lopez MA, Guillard R, L'Her M, Bothner-By AA, Mishra PK. Dihydrogen complexes of metalloporphyrins: characterization and catalytic hydrogen oxidation activity. *J Am Chem Soc* 1992;**114**:5654–5664. doi:10.1021/ja00040a027.
- [164] Merhoutová J. Porfyrinový film pro použití v elektrochemickém senzoru. *Diplomová práce*. Praha, Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta, 2010.
- [165] ArrandeeTM Precious metal coated substrates, [online]. Dostupné z: <<https://www.arrandee.com/>> [cit. 24.3.2019].
- [166] Millone MAD, Hamoudi H, Rodríguez L, Rubert A, Benitez GA, Vela ME, Salvarezza RC, Gayone JE, Sánchez EA, Grizzi O, Dablemont C, Esaulov VA. Self-assembly of alkanedithiols on Au(111) from solution: effect of chain length and self-assembly conditions. *Langmuir* 2009;**25**:12945–12953. doi:10.1021/la901601z.
- [167] Mansfeldová V, Klusáčková M, Tarábková H, Janda P, Nesměrák K. Versatile cell for in-situ spectroelectrochemical and ex-situ nanomorphological characterization of both water soluble and insoluble phthalocyanine compounds. *Monatsh Chem* 2016;**147**:1393–1400. doi:10.1007/s00706-016-1743-5.
- [168] Danhel A, Mansfeldova V, Janda P, Vyskocil V, Barek J. Crystalline silver amalgam – a novel electrode material. *Analyst* 2011;**136**:3656–3662. doi:10.1039/c1an15342k.
- [169] Aslan E, Campana FP, Fermín DJ, Siegenthaler H, Frehill F, Vos JG. Molecularly flat films of the redox [Os(bpy)₂(PVP)₅Cl]Cl complex obtained by spontaneous adsorption at HOPG electrodes. *J Electroanal Chem* 2007;**599**:267–274. doi:10.1016/j.jelechem.2006.03.030.
- [170] Karan S, Mallik B. Templating effects and optical characterization of copper (II) phthalocyanine nanocrystallites thin film: Nanoparticles, nanoflowers, nanocabbages, and nanoribbons. *J Phys Chem C* 2007;**111**:7352–7365. doi:10.1021/jp070302o.

- [171] Gredig T, Silverstein EA, Byrne MP. Height-height correlation function to determine grain size in iron phthalocyanine thin films. *J Phys Conf Ser* 2013;**417**:012069. doi:10.1088/1742-6596/417/1/012069.
- [172] Tarábek J, Klusáčková M, Janda P, Tarábková H, Rulišek L, Plšek J. Spontaneous adsorption of a Co-phthalocyanine ionic derivative on HOPG. An in situ EPR study. *J Phys Chem C* 2014;**118**:4198–4206. doi:10.1021/jp410851k.
- [173] Janda P, Frank O, Bastl Z, Klementová M, Tarábková H, Kavan L. Nanobubble-assisted formation of carbon nanostructures on basal plane highly ordered pyrolytic graphite exposed to aqueous media. *Nanotechnology* 2010;**21**:095707. doi:10.1088/0957-4484/21/9/095707.
- [174] Kolivoška V, Gál M, Hromadová M, Lachmanová Š, Tarábková H, Janda P, Pospíšil L, Turoňová AM. Bovine serum albumin film as a template for controlled nanopancake and nanobubble formation: In situ atomic force microscopy and nanolithography study. *Colloids Surfaces B Biointerfaces* 2012;**94**:213–219. doi:10.1016/j.colsurfb.2012.01.028.
- [175] Kolivoška V, Gál M, Lachmanová Š, Janda P, Sokolová R, Hromadová M. Nanoshaving of bovine serum albumin films adsorbed on monocrystalline surfaces and interfaces. *Collect Czechoslov Chem Commun* 2011;**76**:1075–1087. doi:10.1135/cccc2011080.
- [176] Rosa LG, Liang J. Atomic force microscope nanolithography: dip-pen, nanoshaving, nanografting, tapping mode, electrochemical and thermal nanolithography. *J Phys Condens Matter* 2009;**21**:483001. doi:10.1088/0953-8984/21/48/483001.
- [177] Qi M, Lever ABP. The electrochemistry of a surface modified, cationic, tetra-(N-methyl)pyridiniumporphyrinocopper electrode. *Inorganica Chim Acta* 2008;**361**:1036–1040. doi:10.1016/j.ica.2007.07.003.
- [178] Suchorski Y, Kozlov SM, Besspalov I, Datler M, Vogel D, Budinska Z, Neyman KM, Rupprechter G. The role of metal/oxide interfaces for long-range metal particle activation during CO oxidation. *Nat Mater* 2018;**17**:519–522. doi:10.1038/s41563-018-0080-y.
- [179] Klyushin AY, Rocha TCR, Hävecker M, Knop-Gericke A, Schlögl R. A near ambient pressure XPS study of Au oxidation. *Phys Chem Chem Phys* 2014;**16**:7881–7886. doi:10.1039/c4cp00308j.
- [180] Miller JT, Kropf AJ, Zha Y, Regalbuto JR, Delannoy L, Louis C, Bus E, van Bokhoven JA. The effect of gold particle size on AuAu bond length and reactivity toward oxygen in supported catalysts. *J Catal* 2006;**240**:222–234. doi:10.1016/j.jcat.2006.04.004.
- [181] Burke LD, Nugent PF. The electrochemistry of gold: I the redox behaviour of the metal in aqueous media. *Gold Bull* 1997;**30**:43–53. doi:10.1007/BF03214756.
- [182] Diaz-Morales O, Calle-Vallejo F, de Munck C, Koper MTM. Electrochemical water splitting by gold: evidence for an oxide decomposition mechanism. *Chem Sci* 2013;**4**:2334–2343. doi:10.1039/c3sc50301a.
- [183] Trefalt G, Behrens SH, Borkovec M. Charge regulation in the electrical double layer: Ion adsorption and surface interactions. *Langmuir* 2016;**32**:380–400. doi:10.1021/acs.langmuir.5b03611.

-
- [184] Li C, Mishchenko A, Wandlowski T. Charge transport in single molecular junctions at the solid/liquid interface. In: *Unimolecular and supramolecular electronics II. Topics in Current Chemistry*. R. Metzger (Ed.), Springer, Berlin, Heidelberg; 2012, p. 121–188. doi:10.1007/128_2011_238.
- [185] Tominaka S. Facile synthesis of nanostructured gold for microsystems by the combination of electrodeposition and dealloying. *J Mater Chem* 2011;**21**:9725–9730. doi:10.1039/c1jm10435g.
- [186] Shinagawa T, Garcia-Esparza AT, Takanabe K. Insight on Tafel slopes from a microkinetic analysis of aqueous electrocatalysis for energy conversion. *Sci Rep* 2015;**5**:13801–13821. doi:10.1038/srep13801.
- [187] Chen W-F, Muckerman JT, Fujita E. Recent developments in transition metal carbides and nitrides as hydrogen evolution electrocatalysts. *Chem Commun* 2013;**49**:8896–8909. doi:10.1039/c3cc44076a.
- [188] Sobczyński J, Tønnesen HH, Kristensen S. Influence of aqueous media properties on aggregation and solubility of four structurally related meso-porphyrin photosensitizers evaluated by spectrophotometric measurements. *Pharmazie* 2013;**68**:100–109. doi:10.1691/ph.2013.2130.
- [189] Zannotti M, Giovannetti R, Minofar B, Řeha D, Plačková L, D'Amato CA, Rommozzi E, Dudko HV, Kari N, Minicucci M. Aggregation and metal-complexation behaviour of THPP porphyrin in ethanol/water solutions as function of pH. *Spectrochim Acta Part A Mol Biomol Spectrosc* 2018;**193**:235–248. doi:10.1016/j.saa.2017.12.021.
- [190] Alencar WS, Crespilho FN, Martins MVA, Zucolotto V, Oliveira Jr ON, Silva WC. Synergistic interaction between gold nanoparticles and nickel phthalocyanine in layer-by-layer (LbL) films: evidence of constitutional dynamic chemistry (CDC). *Phys Chem Chem Phys* 2009;**11**:5086–5091. doi:10.1039/b821915j.
- [191] Abbaspour A, Mirzajani R. Electrochemical monitoring of piroxicam in different pharmaceutical forms with multi-walled carbon nanotubes paste electrode. *J Pharm Biomed Anal* 2007;**44**:41–48. doi:10.1016/j.jpba.2007.01.027.
- [192] Biçer E, Arat C. A voltammetric study on the aqueous electrochemistry of acid red 1 (azophloxine). *Croat Chem Acta* 2009;**82**:583–593.
- [193] Pamuk D, Taşdemir İH, Ece A, Canel E, Kılıç E. Redox pathways of aliskiren based on experimental and computational approach and its voltammetric determination. *J Braz Chem Soc* 2013;**24**:1276–1286. doi:10.5935/0103-5053.20130162.
- [194] Wang J. *Analytical Electrochemistry*. 2nd ed. Wiley, 2000, p. 28–39.
- [195] Marken F, Neudeck A, Bond AM. Cyclic Voltammetry. In: *Electroanalytical Methods*. F. Scholz (Ed.), 2nd ed. Springer, Berlin, Heidelberg; 2010. p. 57–106. doi: 10.1007/978-3-642-02915-8_4.
- [196] Gowda JJ, Nandibewoor ST. Electrochemical behavior of paclitaxel and its determination at glassy carbon electrode. *Asian J Pharm Sci* 2014;**9**:42–49. doi:10.1016/j.ajps.2013.11.007.
- [197] Thomas D, Rasheed Z, Jagan JS, Kumar KG. Study of kinetic parameters and development of a voltammetric sensor for the determination of butylated hydroxyanisole (BHA) in oil samples. *Food Sci Technol* 2015;**52**:6719–6726. doi:10.1007/s13197-015-1796-1.

- [198] Sýs M, Metelka R, Stočes M, Vytrás K. Electrochemical properties of α -tocopherol in aqueous electrolytes after its previous extraction into the glassy carbon paste from aqueous-acetonic mixture. *Monatsh Chem* 2016;**147**:31–38. doi:10.1007/s00706-015-1620-7.
- [199] Wu J-j, Wang W-t, Wang M, Liu H, Pan H-c. Electrochemical behavior and direct quantitative determination of tanshinone IIA in micro-emulsion. *Int J Electrochem Sci* 2016;**11**:5165–5179. doi:10.20964/2016.06.55.
- [200] Arvand M, Ardaki MS, Zanjanchi MA. A new sensing platform based on electrospun copper oxide/ionic liquid nanocomposite for selective determination of risperidone. *RSC Adv* 2015; **5**:40578–40587. doi:10.1039/C5RA02554K.
- [201] Bard AJ, Faulkner LR. *Electrochemical Method. Fundamentals and Applications*. 2nd ed. Wiley 2001, p. 226–260.
- [202] Hayashi K, Sushko PV, Shluger AL, Hirano M, Hosono H. Hydride ion as a two-electron donor in a nanoporous crystalline semiconductor $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$. *J Phys Chem B* 2005;**109**:23836–23842. doi:10.1021/jp053990p.
- [203] Sustersic MG, Almeida NV, Von Mengershausen AE. Hydrogen oxidation on gold electrode in perchloric acid solution. *Int J Hydrogen Energy* 2010;**35**:6063–6068. doi:10.1016/j.ijhydene.2009.12.068.
- [204] Sustersic MG, Almeida NV, Von Mengershausen AE, Esquenoni SM. Hydrogen oxidation on gold electrode in sulphuric acid solution. *Int J Hydrogen Energy* 2012;**37**:14747–14752. doi:10.1016/j.ijhydene.2012.01.167.
- [205] Klusáčková M, Tarábková H, Janda P. Cobalt pyridinoporphyrazine film as a platinum group metal-free mediator in hydrogen electrochemistry. *Monatsh Chem* 2019; (přijato) doi:10.1007/s00706-019-02452-0.
- [206] Petraki F, Peisert H, Biswas I, Aygöl U, Latteyer F, Vollmer A, Chassé T. Interaction between cobalt phthalocyanine and gold studied by X-ray absorption and resonant photoemission spectroscopy. *J Phys Chem Lett* 2010;**1**:3380–3384. doi:10.1021/jz101395s.
- [207] Jiao X, Lin C, Young NP, Batchelor-McAuley C, Compton RG. Hydrogen oxidation reaction on platinum nanoparticles: Understanding the kinetics of electrocatalytic reactions via “nano-impacts.” *J Phys Chem C* 2016;**120**:13148–13158. doi:10.1021/acs.jpcc.6b04281.
- [208] Li L-L, Gao T-F, Zhang R-Y, Zhang H. Multiscale study of hydrogen adsorption on six designed covalent organic frameworks based on porphyrazine, cyclobutane and scandium. *Chinese Phys Lett* 2014;**31**:097101. doi:10.1088/0256-307X/31/9/097101.
- [209] Vogel A, Baier G, Schüle V. Non-Nernstian potentiometric zirconia sensors: screening of potential working electrode materials. *Sensors Actuators B Chem* 1993;**15**:147–150. doi:10.1016/0925-4005(93)85041-8.
- [210] Steinle ED, Amemiya S, Buhlmann P, Meyerhoff ME. Origin of non-Nernstian anion response slopes of metalloporphyrin-based liquid/polymer membrane electrodes. *Anal Chem* 2000;**72**:5766–5773. doi:10.1021/ac000643x.

SEZNAM PUBLIKACÍ A PROHLÁŠENÍ O SPOLUAUTORSTVÍ

Práce je založena na následujících publikacích, jejichž kopie jsou součástí přílohy.

Prohlašuji, že se Mgr. Monika Klusáčková podílela na níže uvedených publikacích měrou uvedenou v závorkách:

- [1] Tarábek J, Klusáčková M, Janda P, Tarábková H, Rulíšek L, Plšek J. Spontaneous Adsorption of a Co-Phthalocyanine Ionic Derivative on HOPG. An In Situ EPR Study. *J Phys Chem C* 2014;**118**:4198–4206. doi: 10.1021/jp410851k.
(30%)
- [2] Mansfeldová V, Klusáčková M, Tarábková H, Janda P, Nesměrák K. Versatile cell for in-situ spectroelectrochemical and ex-situ nanomorphological characterization of both water soluble and insoluble phthalocyanine compounds. *Monatsh Chem* 2016; **147**:1393–1400. doi: 10.1007/s00706-016-1743-5.
(40%)
- [3] Klusáčková M, Janda P, Tarábková H. Hydrogen evolution reaction enhanced by water-soluble metallopyridinoporphyrazine complex adsorbed on highly oriented pyrolytic graphite. *Int J Hydrogen Energy* 2019; **44**:11431–11440. doi:10.1016/j.ijhydene.2019.03.177.
(90%)
- [4] Klusáčková M, Tarábková H, Janda P. Cobalt pyridinoporphyrazine film as a platinum group metal-free mediator in hydrogen electrochemistry. *Monatsh Chem* 2019. doi: 10.1007/s00706-019-02452-0.
(90%)

.....
Ing. Pavel Janda, CSc.

PREZENTACE A POSTERY

- [1] Klusáčková M, Janda P, Tarábková H. Effect of substrate hydrophobicity on the electrocatalytic behaviour of water soluble phthalocyanine derivate. In: Proceedings of the „8th Czech-Austrian workshop: New trends in photo and electro catalysis“ J. Krýsa (Ed.), Hnanice, 2016. s. 43, ISBN: 978-80-7080-975-4.
- [2] Klusáčková M, Janda P, Tarábková H. Effect of substrate hydrophobicity on the electrocatalytic behaviour of phthalocyanine. In: Proceedings of the 12th International Students Conference “Modern Analytical Chemistry”, K. Nesměrák (Ed.), Praha, 2016, s. 122-126, ISBN: 978-80-7444-044-1.
- [3] Klusáčková M, Janda P, Tarábková H. Influence of electrode preparation on electrocatalytic activity of watersoluble porphyrazine complex to hydrogen. In: Proceedings of the 11th International Students Conference “Modern Analytical Chemistry”, K. Nesměrák (Ed.), Praha, 2015, s. 62-66, ISBN: 978-80-7444-036-6.
- [4] Klusáčková M, Janda P, Tarábková H. Influence of electrode preparation on electrocatalytic activity of tetrapyridinoporphyrazinato cobalt(II) complex to propylene. In: Sborník přednášek „XXXV. Moderní Elektrochemické Metody“ T. Navrátil, M. Fojta, K. Schwarzová (Ed.), Jetřichovice, 2015, s. 104-107, ISBN: 978-80-905221-3-8.
- [5] Klusáčková M, Janda P. Hydrogen evolution and oxidation reaction on electrode modified by water-soluble phthalocyanine. In: Proceedings of the 10th International Students Conference “Modern Analytical Chemistry”, K. Nesměrák (Ed.), Praha, 2014, s. 44-45, ISBN: 978-80-7444-030-4.
- [6] Klusáčková M, Janda P, Tarábková H. Influence of deposition techniques on electrocatalytic activity of water-soluble tetrapyridinoporphyrazine complex. In: Collection of abstracts“ Seminar of Students of JHI 2014”, K. Stejskalová (Ed.), Liblice, 2013, ISBN: 978-80-87351-30-7
- [7] Klusáčková M, Janda P. Phthalocyanine modified electrode utilized as electrochemical sensor for detection of unsaturated hydrocarbons. In: Proceedings of the 9th International Students Conference “Modern Analytical Chemistry”, K. Nesměrák (Ed.), Praha, 2013, s. 46-47, ISBN: 978-80-7444-023-6.

-
- [8] Klusáčková M, Janda P. Electrocatalytic oxidation of unsaturated hydrocarbons mediated by phthalocyanine derivate. In: Collection of abstracts“ Seminar of Students of JHI 2013”, K. Stejskalová (Ed.), Liblice, 2013.
- [9] Klusáčková M., Janda P. Electrocatalytic oxidation of unsaturated hydrocarbons mediated by phthalocyanine derivate. In: Proceedings of the 8th International Students Conference “Modern Analytical Chemistry”, K. Nesměrāk (Ed.), Praha, 2012, s. 60-62, ISBN:978-80-7444-017-5.
- [10] Klusáčková M, Janda P. Electrochemical sensor based on electrode modified by pyridinoporphyrazine. In: Book of Abstracts „45th Heyrovský Discussion-Electrochemistry of biopolymers and bioactive compounds“, H. Tarábková, V. Mansfeldová (Ed.), Brno, 2012, P-19, ISBN: 978-80-87541-03-6.
- [11] Klusáčková M, Janda P. Elektrokatalytická oxidace propylenu na elektrodě modifikované pyridinoporfyrázínátovým filmem. In: Sborník příspěvků ze studentské konference “Seminář studentů ÚFCH JH 2012”, K. Stejskalová (Ed.), Liblice, 2012, ISBN: 978-80-87351-21-5.
- [12] Klusáčková M, Janda P. Characterization of the electrode modified by pyridinoporphyrazinate film. In: Book of Abstracts „Prague-Dresden Electrochemical Seminar 2011“ Oybin, 2011, s. 11.

DALŠÍ PUBLIKACE

- [1] Macounová KM, Nebel R, Klusáčková M, Klementová M, Krtíl P. Selectivity control of the photocatalytic water oxidation on nano-cube SrTiO_3 via surface dimensionality. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2019;**11**:16506–16516. doi:10.1021/acsami.9b00342.
- [2] Klusáčková M, Nebel R, Macounová KM, Klementová M, Krtíl P. Size control of the photo-electrochemical water splitting activity of SrTiO_3 nano-cubes. *Electrochim Acta* 2019;**297**:215–222. doi:10.1016/j.electacta.2018.11.185.
- [3] Zukalová M, Fabián M, Klusáčková M, Klementová M, Pitňa Lásková B, Danková Z, Senna M, Kavan L. Li insertion into $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ spinel prepared by low temperature solid state route: Charge capability vs surface area. *Electrochim Acta* 2018;**265**:480–487. doi:10.1016/j.electacta.2018.01.171.
- [4] Klusáčková M, Nesměrák K. Significant electrochemical sensors for ethylene and propylene: the state-of-the-art. *Monatsh Chem* 2018;**149**:1503–1513. doi: 10.1007/s00706-018-2208-9.
- [5] Suchánek J, Dostál M, Vlasáková T, Janda P, Klusáčková M, Kubát P, Nevrlý V, Bítala P, Civiš S, Zelinger Z.: First application of multilayer graphene cantilever for laser photoacoustic detection. *Measurement* 2017;**101**:9–14. doi:10.1016/j.measurement.2017.01.011.
- [6] Macounová KM, Klusáčková M, Nebel R, Zukalová M, Klementová M, Castelli IE, Spo MD, Rossmeisl J, Kavan L, Krtíl P.: Synergetic Surface Sensitivity of Photoelectrochemical Water Oxidation on TiO_2 (Anatase) Electrodes. *J Phys Chem C* 2017;**121**:6024–6032. doi:10.1021/acs.jpcc.6b09289.

PŘÍLOHY

Publikace I

Spontaneous Adsorption of a Co-Phthalocyanine Ionic Derivative
on HOPG. An In Situ EPR Study

Tarábek J, Klusáčková M, Janda P, Tarábková H,
Rulíšek L, Plšek J,

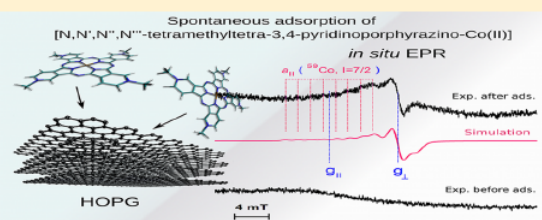
J Phys Chem C 2014;**118**:4198–4206,
DOI: 10.1021/jp410851k

Spontaneous Adsorption of a Co-Phthalocyanine Ionic Derivative on HOPG. An In Situ EPR Study

Ján Tarábek,^{*,†} Monika Klusáčková,^{‡,§} Pavel Janda,[‡] Hana Tarábková,[‡] Lubomír Rulišek,[†] and Jan Plšek[‡][†]Institute of Organic Chemistry and Biochemistry of the ASCR v.v.i., Flemingovo nám. 2, Praha 166 10, Czech Republic[‡]J. Heyrovský Institute of Physical Chemistry of the ASCR v.v.i., Dolejškova 3, Praha 182 23, Czech Republic[§]Department of Analytical Chemistry, Faculty of Science, Charles University, Albertov 6, Praha 128 43, Czech Republic

Supporting Information

ABSTRACT: The spontaneous adsorption of $[N,N',N'',N''']$ -tetramethyltetra-3,4-pyridino-porphyrzino-Co(II) ($[\text{CoTmtpa}]^{4+}$) from an aqueous solution onto highly ordered pyrolytic graphite (HOPG) was followed by in situ electron paramagnetic resonance (EPR). The solution of $[\text{CoTmtpa}]^{4+}(\text{CH}_3\text{SO}_4)_4^-$ exhibits no EPR signal in the temperature range from 120 to 293 K. At room temperature, on the other hand, the EPR spectra of both spontaneously adsorbed and powdered $[\text{CoTmtpa}]^{4+}$ were unambiguously identified by the spectral simulations and quantum chemical calculations. The results indicated different geometries for the powdered and adsorbed samples. The time evolution of the EPR spectrum of $[\text{CoTmtpa}]^{4+}$ and that of HOPG during the adsorption made it possible to obtain a kinetic picture of the process. Finally, the structure and the redox stability of the magnetically active $[\text{CoTmtpa}]^{4+}$ molecular film on HOPG was studied by atomic force microscopy (AFM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), UV-vis backscattering spectroscopy, and cyclic voltammetry. Our findings reveal that EPR is simultaneously capable of following the structural changes of ionic phthalocyanine as well as the spin state of the conducting electrons (CEs) of HOPG, whereas the spin state of the CE does not change upon adsorption.



INTRODUCTION

Metal phthalocyanines (MPc's) are mostly known and used as artificial dyes.¹ Additionally, they have been the subject of intensive research for various applications such as catalysts for O_2 reduction,² organic thin films for transistors,^{3,4} or TiO_2 -based dye-sensitizer solar cells,⁵ as magnetically active compounds,⁶ or as photosensitizers in photodynamic therapy.⁷ In many of these applications, particular interest has been focused on phthalocyanines with cationic/anionic sites,^{8,9} because their water-solubility is a prerequisite for their use in biology, medicine, and catalysis in polar media. To date, phthalocyanines with various ionic side groups have been synthesized; the most abundant among them are the derivatives bearing $\geq \text{N}^+-\text{CH}_3$ and $\geq \text{C}-\text{SO}_3^-$ groups on the isoindoline site. For this study, we have selected the phthalocyanine $[N,N',N'',N''']$ -tetramethyltetra-3,4-pyridino-porphyrzino-Co(II), $[\text{CoTmtpa}]^{4+}$ for its good solubility in water but also for its relatively easy synthesis.¹⁰ This quadruply charged phthalocyanine also exhibits interesting photochemical¹¹ and electrochemical properties.^{10,12,13} The reduction potential $E^\theta(\text{Co(II)}/\text{Co(I)})$ of $[\text{CoTmtpa}]^{4+}$ is more positive than for any other reported cobalt phthalocyanine (Pc), which makes this compound suitable for oxidation of, e.g., the sulfide ion¹⁰ or ascorbic acid.¹² Therefore, a molecular film consisting of such Co-ionic phthalocyanine on an electrically conducting surface is

considered a promising material in organic electronics such as molecular recognition¹⁴ and in catalysis.¹⁵

Although the electrochemical deposition of $[\text{CoTmtpa}]^{4+}$ onto various electrode surfaces was previously studied in detail,^{10,12,13} nothing is known about the spontaneous adsorption onto a conducting substrate. Undoubtedly, it will have an apparent advantage against electrochemical as well as vacuum deposition,^{16,17} because these require an additional energy supply, while still preserving the homogeneity of spontaneously formed layers.^{18,19} As graphite/graphene is nowadays the electronic material of choice in the above-mentioned applications,²⁰ we focused on the spontaneous adsorption of $[\text{CoTmtpa}]^{4+}$ on HOPG (whereas a graphene C_{150} -cluster was used as a theoretical model for the HOPG basal plane). EPR spectroscopy is a suitable technique for surface analysis, because it can provide direct qualitative and quantitative evidence of the unpaired electron (spin) distribution on a surface, which cannot be acquired by common surface methods. Even though EPR is well-known and frequently used in the field of transition metal oxide surfaces (see the reviews^{21,22} and the references therein), it has been

Received: November 4, 2013

Revised: January 31, 2014

Published: February 3, 2014

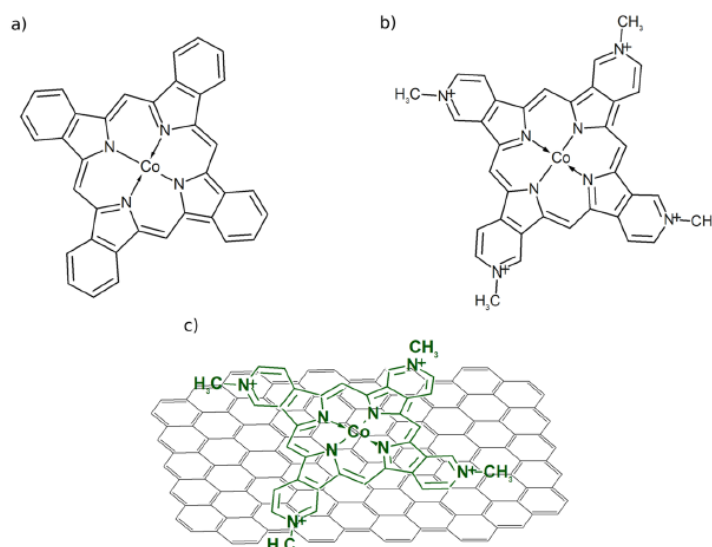


Figure 1. The structures investigated: (a) Co-phthalocyanine, (b) ionic phthalocyanine derivative [CoTmtppa]⁴⁺, (c) [CoTmtppa]⁴⁺ adsorbed on a graphene C₁₅₀-cluster. Optimized geometries can be found in the Supporting Information.

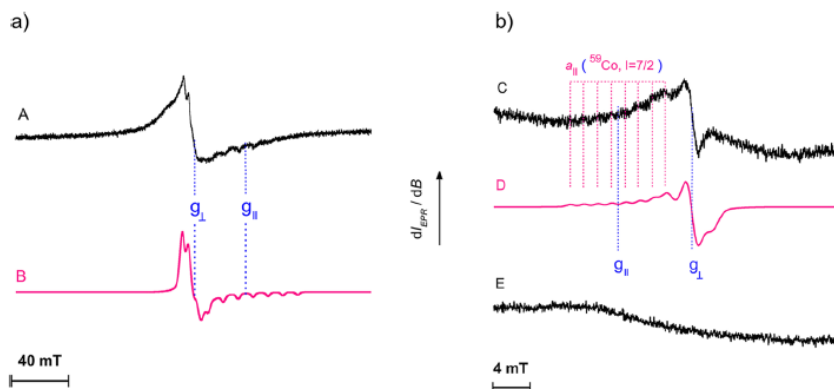


Figure 2. (a) The experimental (A) and simulated (B) spectra of the [CoTmtppa]⁴⁺(CH₃SO₄)₄⁻ powder at room temperature. (b) The experimental (C) and simulated (D) EPR spectra of [CoTmtppa]⁴⁺ adsorbed on HOPG. Spectrum E was recorded before the in situ adsorption experiment, in a pure 0.1 M NaH₂PO₄ solution at the same experimental conditions as spectrum C. The positions of the principal g-values, and the splitting constant, obtained from a simulation of the EPR spectra, are represented by dashed lines.

rarely applied in the field of adsorption onto conducting/semiconducting substrates.^{23–25}

The aim of presented EPR/computational study is to address the interaction between the 4-fold positively charged ionic phthalocyanine and graphite (graphene), representing the “electronic see”. We elucidate the [CoTmtppa]⁴⁺–graphene interaction as one may have at least two orientations: phthalocyanine plane parallel²⁶ or pyramidally distorted (C_{4v} symmetry)^{27,28} with respect to the HOPG (graphene) surface. Another goal of the presented paper is to investigate the influence of phthalocyanine adsorption on the spin states of HOPG conducting electrons in order to understand possible changes of HOPG conductivity upon adsorption. To obtain the structural information about the self-assembled [CoTmtppa]⁴⁺ molecular film on HOPG, atomic force microscopy (AFM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and UV–vis back-

scattering spectroscopy were applied. To our knowledge, this is the first complex EPR study on in situ Co-phthalocyanine adsorption onto graphite/graphene surfaces; in particular, it is an important platform for self-assembled magnetic and stable redox-active (as we proved by voltammetry) films on graphene, which is nowadays the most challenging carbon nanostructured material.²⁹

RESULTS AND DISCUSSION

Prior to in situ EPR adsorption, the buffered (*c* = 10^{−3} M, pH = 4.3) solution of the [CoTmtppa]⁴⁺ (CH₃SO₄)₄⁻ was measured at different temperatures. It was found that within the temperature range of 120–293 K, this solution is not EPR active, and therefore it is a prerequisite for the unambiguous identification of the expected adsorbed [CoTmtppa]⁴⁺ EPR spectra at room temperature as their potential overlap with

Table 1. The EPR Spectral Parameters Obtained by a Simulation of the EPR Spectra of Powdered CoPc As Well As Those of Powdered and Spontaneously Adsorbed [CoTmtppa]⁴⁺ on HOPG at Room Temperature^a

	g_{\parallel}	g_{\perp}	A_{xx}^{Co} (MHz)	A_{yy}^{Co} (MHz)	A_{zz}^{Co} (MHz)
CoTmtppa-powder	2.0088	2.2428	29.0 (28.5)	302.0 ^b (290.8)	302.0 (291.1)
CoPc-powder	2.0082	2.2800	28.0 (24.5)	298.0 ^b (272.6)	298.0 (273.1)
CoTmtppa on HOPG	2.2650	2.2088	18.0	48.0 ^b	48.0

^aThe hyperfine coupling constants (the absolute values calculated [UPBE0/Cp(Co)/EPR-II(C,H,N)] by ORCA in parentheses) are presented for ⁵⁹Co ($I = 7/2$). The coupling (splitting) from N-ligand atoms could not be resolved. ^bThe individual sample values $A_{yy} = 29$ MHz (CoTmtppa-powder), $A_{yy} = 28$ MHz (CoPc-powder) and $A_{yy} = 18$ MHz (CoTmtppa on HOPG) result in corresponding identical spectral simulation.

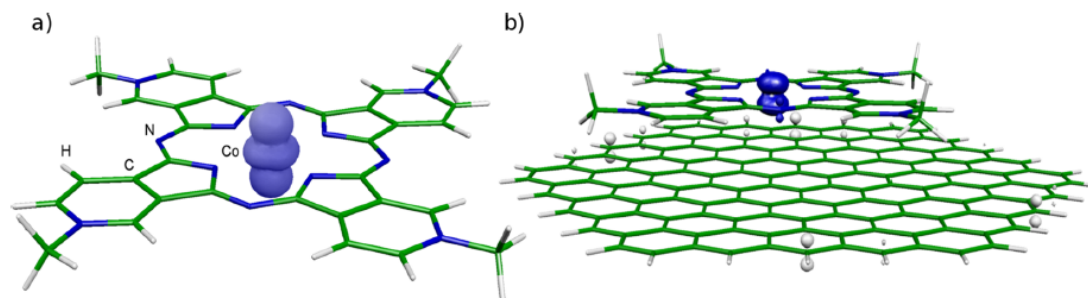


Figure 3. The calculated spin density (ρ_s) distribution in (a) [CoTmtppa]⁴⁺ and (b) [CoTmtppa]⁴⁺ adsorbed on the graphene C₁₅₀ cluster as a model system for the HOPG-adsorption process.

those of aqueous solution could lead to misleading identification. The reason for any EPR inactivity within the studied temperature range may be fast spin relaxation processes as previously described elsewhere.^{22,30} As we tried to minimize the oxidation (by O₂ in air, see the Experimental Section) of the EPR-active Co(II) to EPR-inactive Co(III), the influence of the EPR signal by Co(III) should be reduced to a minimum.

The EPR spectrum of the powdered [CoTmtppa]⁴⁺(CH₃SO₄)₄⁻ sample measured at room temperature is shown in Figure 2a. The spectrum is centered at $g_{\text{center}} = 2.2480$ ($dI_{\text{EPR}}/dB = 0$) and exhibits hyperfine splitting from ⁵⁹Co ($I = 7/2$) as can be documented by the simulation (Figure 2a). The EPR spectral parameters obtained by Win-EPR Simfonia, V. 1.26 software, are summarized in Table 1 together with those of noncharged phthalocyanine macrocycle (CoPc-powder). For the principal values of the g-factor, the following relation was found: $g_{\parallel} > g_{\perp} \approx g_e$ where $g_e \approx 2.00232$ is the g-factor of the free electron. In general, the g-factor reflects spin–orbit coupling (SOC). For transition metal complexes, a qualitative picture is provided by the ligand-field theory, which shows the g-factor as being dependent on the electronic transitions between the d-orbitals.³¹ Previous studies have revealed that Co-phthalocyanines are 3d⁷ low-spin complexes with the unpaired electron primarily residing in the Co d_{z^2} -orbital.^{32–35} The $d_{z^2}^1$ electronic configuration is characteristic of planar (D_{4h} , tetragonally elongated octahedral symmetry) cobalt complexes and the above-presented g-factor values are related to the d_{xz} , $d_{yz} \rightarrow d_{z^2}$ transitions of the planar geometry.³¹ This also implies that spin density (ρ_s) is primarily localized on the central Co^{II}-metal ion, which is well supported by the high ⁵⁹Co ($I = 7/2$)-hyperfine coupling constant ($A_{zz}^{\text{Co}} = 302$ MHz) as well as by the calculated spin densities (Figure 3a). A comparison between the hyperfine coupling constants of the charged and noncharged phthalocyanine (CoPc) in Table 1 indicates that the charged nitrogen sites at the periphery of the compound have a negligible effect on the distribution of ρ_s over the molecule. However, the noncharged CoPc (possessing almost the same

spin density³²) cannot form the self-assembled molecular layers on the HOPG surface at all. Therefore, the electrostatic interaction between the charged isoindoline sites on Pc and the conducting electrons on HOPG is very likely the predominant phenomenon responsible for the (initial) spontaneous adsorption, although there will also be some contribution from the electron transfer between the HOPG and Co(II) (see below). Despite the fact that the unpaired electron resides in the d_{z^2} -orbital (Mulliken spin population = -0.1334), the d_{xz} and d_{yz} populations display even higher negative values (-0.3366 and -0.4482 , respectively), as if they have been polarized. The latter orbitals, even though they are formally spin-paired, are involved in the bonding with the ligand, which enables charge-transfer between the donor-ligand atoms (N) and Co, resulting in electron polarization.³²

As can be seen from Figure 2, the spectrum of the powdered [CoTmtppa]⁴⁺(CH₃SO₄)₄⁻ is distinct from the spectrum of that spontaneously adsorbed on HOPG recorded under the same experimental conditions in the EPR cavity. In order to enhance the signal-to-noise ratio, the spectrum in Figure 2b was recorded as an accumulation of 20 individual spectra after the 69 min of an *in situ* EPR experiment within the quartz flat cell, which contained a laminated HOPG plate and an injected buffered [CoTmtppa]⁴⁺(CH₃SO₄)₄⁻ solution. The spectrum position ($g_{\text{center}} = 2.2080$) is similar to that of a powdered sample ($g_{\text{center}} = 2.2480$). However, the principal values of the g-factor are different (Table 1) and the following relation was found: $g_{\parallel} > g_{\perp} > g_e$. The ⁵⁹Co ($I = 7/2$) hyperfine coupling constants are approximately 1.6 times (A_{xx}^{Co}) and 6 times (A_{yy}^{Co} and A_{zz}^{Co}) lower than for powder, pointing to the lowering of ρ_s on the Co atom. The EPR spectrum of the adsorbed Co-phthalocyanine derivative displays an very intense g_{\perp} -part, which is associated with the orientation of the HOPG substrate and predominant face-to-face adsorption of [CoTmtppa]⁴⁺ onto HOPG plane in the external magnetic field (\vec{B}_0 , see also the Supporting Information). Since the phthalocyanine rings from the solution can be assembled onto HOPG also with

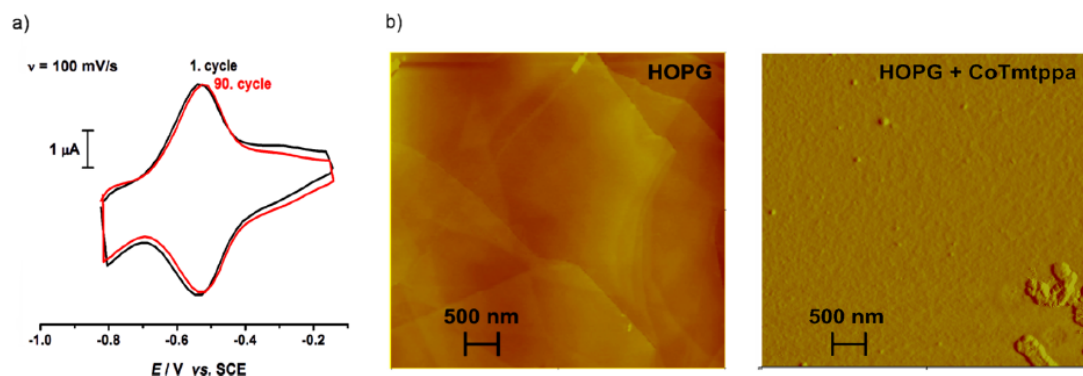


Figure 4. (a) The cyclic voltammetry of the CoTmtpa molecular film spontaneously adsorbed on HOPG in 0.1 M NaH_2PO_4 aqueous solution showing the high redox stability of the ionic phthalocyanine ligand Tmtpa. (b) AFM pictures of the surface morphology of HOPG as well as that of the self-assembled CoTmtpa molecular film on it.

other than face-to-face orientations, the simulation of such an EPR spectrum was assumed to be a linear combination of an uniaxial EPR spectrum with the broad and intense single-line EPR spectrum like for the g_{\perp} -part.

A competitive process that may take place during the adsorption and consequently affect the EPR response is the axial coordination of molecular oxygen on the cobalt atom, forming the $\text{Co(III)}\text{-O}_2^{\bullet}$ adduct.^{30,36} The EPR spectra of such a phthalocyanine-adduct are characterized by small ^{59}Co hyperfine coupling constants (15–50 MHz), and all of the principal g-factor values (with $g_{\parallel} > g_{\perp}$) are close to g_e .^{30,36} Even though in our case the $g_{\parallel} > g_{\perp}$ and the hyperfine coupling constants are small, the principal g-values ($g_{\parallel} = 2.2650$, $g_{\perp} = 2.2088$) of the spectrum in Figure 2b do not match the characteristics of the radical formed by the axial coordination of molecular oxygen on a cobalt atom with $g \approx g_e$. Nevertheless, we cannot completely exclude the axial coordination of O_2 on the Co atom (and additionally its oxidation from Co(II) to Co(III)), the EPR activity of the self-assembled ionic Co-phthalocyanine film and the high principal g-values rather point to the predominance of Co(II) centers within the film (see the XPS analysis in the Supporting Information). Therefore, the relation between the principal g-values of the adsorbed phthalocyanine ionic derivative must be related to the change of its symmetry. During the adsorption, the phthalocyanine macrocycles are preferentially assembled face-to-face relative to the HOPG plane (see Figures 1 and 3) into the molecular film; moreover the counterions (CH_3SO_4^- and/or H_2PO_4^- , which will interact with the ionic phthalocyanine structure) from the solution must also be involved in the process. On that account, the symmetry change will most likely correspond to transition from a tetragonally elongated to a tetragonally compressed ligand field as already proposed for $[\text{CoTmtpa}]^{4+}$ due to the axial coordination of N-methylimidazole³⁷ as well as recently shown in the case of CoPc encapsulated in carbon nanotubes³⁸ or in the case of CoPc organometallic sheets, which undergo biaxial tensile strain in the phthalocyanine plain.³⁹ The latter effect is very similar to our situation of self-assembled ionic phthalocyanine film formation as the upper layers (involving the counterions) may induce a strain on the lower-lying ones. The symmetry change impacts the valence electronic structure; using the ligand-field theory, it can be shown that the d_z^2 and $d_{x^2-y^2}$ orbitals are shifted energetically upward and downward,

respectively. The former d_z^2 state is thus changed to $d_{x^2-y^2}^{1,31,37,39}$ and the principal g-values $g_{\parallel} = 2.2650 > g_{\perp} = 2.2088 > g_e$ are characteristic of the $d_{x^2-y^2}^{1,31}$ state.³¹ Even the $[\text{CoTmtpa}]^{4+}$ is proposed to have tetragonally compressed symmetry on HOPG; the noncoincidence between the g- and A-matrices (frequently observed in the case of cobalt complexes)^{30,40,41} can indicate an additional lowering of the symmetry. Since in the first approximation an axial noncollinear system with only the A_{zz} and g_{zz} coincidence can be proposed, we checked the possible noncollinearity by rotating the A-system by arbitrary angles of $\alpha = 35\text{--}60$ degrees around the z-axis counter-clockwise using the matrix algebra.^{30,42} It was found that such an operation also brings the simulated EPR spectra into accord with the experimental ones. Therefore, one must take into account the possible symmetry lowering of the tetragonally compressed $[\text{CoTmtpa}]^{4+}$ adsorbed on HOPG like in the case of other phthalocyanine packing structures.^{43,44}

The EPR activity of the spontaneously adsorbed $[\text{CoTmtpa}]^{4+}$ molecular film is completely different from the electrochemically deposited material on HOPG, which does not exhibit any EPR activity at all.¹⁰ The reason is that the electrochemical deposition process goes through the one-electron reduction of $[\text{Co(II)Tmtpa}]^{4+}$ to $[\text{Co(I)Tmtpa}]^{3+}$, which is EPR-silent. As mentioned above, the early stages of the spontaneous adsorption process are most likely primarily initiated by the electrostatic interaction of positively charged N-methyl sites on isoindoline with the conducting electronic “sea” of HOPG. To substantiate the presence of such an interaction, we performed an additional angle-resolved XPS experiment on CoTmtpa adsorbed on HOPG. It revealed that the binding energies of the 1s electrons coming from the positive nitrogen sites at the HOPG/phthalocyanine interface are approximately 0.4 eV lower than those of the 1s ($\geq \text{N}^+$) electrons from the phthalocyanine film. This is in agreement with the increased electron density on $\geq \text{N}^+$. However, the interaction of the HOPG conducting electrons with the Co(II) , resulting in a (partial) charge transfer from HOPG to Co, and thus in the reduction of Co(II) (EPR-active) to Co(I) (EPR-inactive) sites,^{45,46} is also present as we document by quantum-chemical calculations and by in situ UV-vis backscattering spectroscopy (see also Figure 3 and the Supporting Information). The optimized geometry of $[\text{CoTmtpa}]^{4+}$ on the graphene C_{150} cluster shows that the molecular distance

(3.3 Å) between these two planes is the same as the distance between the individual graphene layers within graphite.²⁰ It also indirectly confirms the role of π - π -interactions between them. A ρ_S^{Co} -analysis reveals that the interaction between the [CoTmtpa]⁴⁺ and C₁₅₀ cluster in such geometry causes spin-polarization on the central Co atom. While on the isolated [CoTmtpa]⁴⁺ molecule $|\rho_S^{\text{Co}}| = 1.0622$, adsorption leads to $|\rho_S^{\text{Co}}| = 0.6343$, which indicates electron transfer from the uppermost HOPG layer to Co(II). Nevertheless, EPR also supports the depletion of spin density on Co atoms as the hyperfine coupling constants decreases, going from a powder to an adsorbed sample (see Table 1). These findings indicate that besides the π - π -interactions, also the above-described electrostatic interactions of charged isondoline on phthalocyanine with the conducting electronic "sea" of HOPG as well as the charge transfer from HOPG to cobalt atoms are responsible for the spontaneous adsorption of [CoTmtpa]⁴⁺ on HOPG. Even though the latter phenomenon may result in the reduction Co(II)/Co(I), the overall EPR activity and the XPS spectroscopy of the phthalocyanine film point to the presence of Co(II). Therefore, there must be a redox Co(II)/Co(I) equilibrium corresponding to our experimental conditions. The decrease of the ⁵⁹Co hyperfine coupling constants can be induced by motional line-width narrowing⁴² as the CoTmtpa film becomes conducting as well as by the intermolecular interactions (e.g., between the Pc-molecules involving the counterions and the Pc-HOPG) within the adsorbed film in

The self-assembled ionic Co-phthalocyanine film (Figure 4b) exhibits remarkable magnetic and very stable redox activities as well (Figure 4a). Cyclic voltammetry shows the redox cycling of the adsorbed [Co(I)Tmtpa]³⁺/[Co(II)Tmtpa]²⁺ ($E^0 = -0.50$ V vs SCE) couple,^{10,12} where after 90 cycles no remarkable potential shifts or changes of the peak currents were observed. The cobalt reduction [Co(II)Tmtpa]²⁺/[Co(I)Tmtpa]³⁺ ($E^0 = 0.25$ V vs SCE),¹³ which represents the initiation of the electrodeposition process, precedes the reduction of the ligand. However, the redox cycling of the spontaneously adsorbed or electrochemically deposited film within the Co(II)/Co(I) potential region leads to its decomposition.

The progress in EPR spectra during the self-assembly of the [CoTmtpa]⁴⁺ onto the basal plane of the HOPG surface (i.e., the experiment prior to the above-mentioned accumulation of 20 individual spectra) is presented in Figure 5. The two parts of the EPR spectrum marked as I (described above and centered at $g = 2.2080$) and II (centered at 2.0023) correspond to adsorbed [CoTmtpa]⁴⁺ and to HOPG, respectively. During the adsorption, neither of these parts changed its spectral position (g -factor). While the intensity of spectrum I increases in time until ≈ 60 min, and then it remains nearly constant, the intensity of part II remains unchanged (within the experimental error) for the entire in situ EPR experiment (Figure 6). The AFM technique made it possible to determine the thickness (see the Experimental Section) of the deposited CoTmtpa molecular film after 60 min of spontaneous adsorption, $\delta_{\text{CoTmtpa}} = 5$ nm, which corresponds to ≈ 15 monolayers taking into account the optimized geometry of our adsorption model (see the Supporting Information). The double integral of the EPR spectra, DI_{EPR} , versus time dependency shows that, although the film grows as a multilayer, after 57 min it exhibits a sign of a coverage "saturation" like in the case of self-assembled (poly)electrolyte multilayer formation.^{47,48} For this consideration, we assumed that the DI_{EPR} is directly propor-

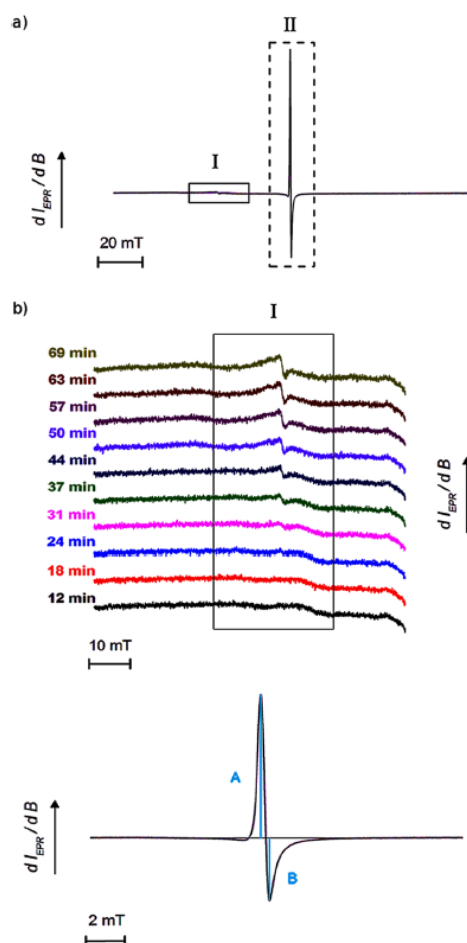


Figure 5. EPR spectra recorded in situ during the spontaneous adsorption of [CoTmtpa]⁴⁺ on HOPG from the 0.1 M NaH₂PO₄ aqueous [CoTmtpa]⁴⁺(CH₃SO₃)₄⁻ solution. (a) The overall spectra, (b) part I corresponding to adsorption of [CoTmtpa]⁴⁺. (c) Part II corresponds to EPR of the HOPG conducting electrons. The A and B amplitudes shows the asymmetry in HOPG EPR spectrum.

tional to the surface concentration of [CoTmtpa]⁴⁺ molecules or that, due to the nearly constant $\text{DI}_{\text{EPR}}(\text{HOPG})$, the surface excess of [CoTmtpa]⁴⁺ can be approximated by the $\text{DI}_{\text{EPR}}([\text{CoTmtpa}]^{4+})/\text{DI}_{\text{EPR}}(\text{HOPG})$ ratio, as both signals were recorded at the same experimental conditions.

Spectrum II exhibits an apparent asymmetry, with the amplitude ratio $A/B = 2.26$ (see Figure 5c). The signal II mirrors the splitting of the CE spin states applying an external magnetic field on HOPG. On the other hand, the EPR-line asymmetry (so-called Dysonian⁴⁹ line shape) reflects the mixing of an absorption and dispersion signal, which is a consequence of the skin-layer effect observable for a conducting sample affected by microwave radiation.^{50–52} The alternating microwave field penetrates only into a certain depth below the sample surface, called the skin-layer depth. The thickness (δ_{SL}) of such a layer can be derived by a combination of general Ohm's law with Maxwell's relations, leading to eq 1:^{50–52}

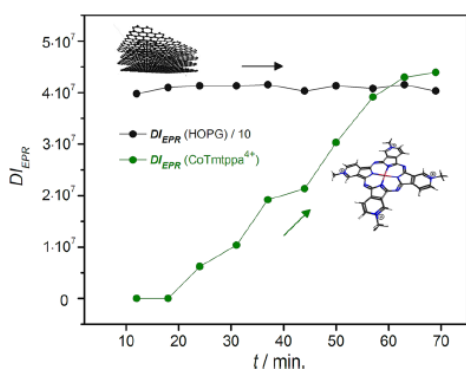


Figure 6. The doubly integrated intensity of the EPR spectra (DI_{EPR}) corresponding to part I/[CoTmtpa] $^{4+}$ and part II/HOPG from Figure 5 during the spontaneous adsorption of [CoTmtpa] $^{4+}$ onto HOPG.

$$\delta_{\text{SL}} = \left(\frac{1}{\pi \cdot \nu \cdot \mu_0 \cdot \sigma} \right)^{1/2} = c_0 \cdot \left(\frac{\epsilon_0}{\pi \cdot \nu \cdot \sigma} \right)^{1/2} \quad (1)$$

where ν corresponds to the EPR microwave frequency ($\nu = 9.77879$ GHz), μ_0 denotes the magnetic constant, c_0 is the speed of light in vacuum, ϵ_0 is the electric constant and σ denotes the electric conductivity of the substrate. The HOPG substrate exhibits an anisotropy in electric conductivity. For ZYB-quality HOPG-samples in our experiments, the following values in the perpendicular direction of the graphene layers and along the graphene layers are known for 300 K: $\sigma_{\perp} = (4.00\text{--}6.67) \times 10^2 \text{ Sm}^{-1}$ and $\sigma_{\parallel} = (2.22\text{--}2.86) \times 10^6 \text{ Sm}^{-1}$ respectively. 53 These conductivities correspond to the following average skin-layer depths: $\delta_{\text{SL}\perp} = 220 \text{ }\mu\text{m}$ and $\delta_{\text{SL}\parallel} = 3 \text{ }\mu\text{m}$. Since the thickness of our HOPG sheet reads $50 \text{ }\mu\text{m}$ and the orientation of the flat part of the EPR cell, as well as of the HOPG active adsorption plane, against the \vec{B}_0 was not ideally parallel (the difference was ≈ 20 degrees, see also the Supporting Information), the EPR signal in Figure 5c is the sum of both parallel and perpendicular orientations. Otherwise in an ideal even orientation, the $\delta_{\text{SL}\perp} = 220 \text{ }\mu\text{m} > 50 \text{ }\mu\text{m}$ and therefore the microwave radiation will penetrate the whole material and almost no EPR-line asymmetry will be expected. Even more, since EPR spectroscopy analyzes in our case the whole HOPG material, one can see changes neither in the line-form nor in the position of the HOPG spectrum (signal II) upon adsorption, which corresponds to unchanged conducting electronic spin states during the spontaneous adsorption of [CoTmtpa] $^{4+}$.

CONCLUSIONS

It was shown that the ionic Co-phthalocyanine derivative ([CoTmtpa] $^{4+}$) is deposited spontaneously at room temperature onto HOPG directly from its aqueous NaH_2PO_4 solution. Neither a high-temperature vacuum apparatus nor an electrode system is needed for the deposition. Such a self-assembled phthalocyanine multilayer and a magnetically active molecular film were found to be homogeneous with a stable redox response within the potential range of the ligand reduction. Using a special laminated HOPG substrate enabled the in situ EPR monitoring of the spontaneous adsorption process using the flat EPR cell. The analysis of the EPR spectra along with the

quantum chemical calculations of spontaneously adsorbed and powdered [CoTmtpa] $^{4+}$ reveal different symmetries of the ionic Co-phthalocyanine complex. They show the axial elongation (square-planar geometry) for the powder [CoTmtpa] $^{4+}$ but the axial compression for the adsorbed sample. The latter is characterized by more delocalized spin density than in the case of powder. Additionally, we found out that the interaction between the 4-fold positively charged ionic phthalocyanine and graphite (graphene), with conducting "electronic see", does not result in a pyramidally distorted phthalocyanine macrocycle, but it is rather necessary to consider an equilibrium geometry with the macrocycle parallel, with respect to the HOPG basal plane/graphene.

The EPR spectrum coming from gradually adsorbed [CoTmtpa] $^{4+}$ increased in its intensity up to a certain maximum, whereas that of HOPG conducting electrons remained constant within the experimental error. The corresponding double integral of the EPR spectra versus time relation showed that the kinetics of the [CoTmtpa] $^{4+}$ -film formation is similar to the self-assembly of (poly)electrolyte multilayers. The constant line-form and the position of the HOPG EPR spectrum correspond to unchanged conducting electronic spin states during the spontaneous adsorption of [CoTmtpa] $^{4+}$. In conclusion, these findings demonstrate the feasibility of the ionic Co-phthalocyanine/HOPG(graphene) as a material for molecular electronic architectures. 54

EXPERIMENTAL SECTION

Materials. The [CoTmtpa] $^{4+}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_4^-$ powder was prepared and analyzed by Professor A. B. P. Lever from York University, Toronto, Canada (see also ref 10) and used as received. The $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (p.a.) was purchased from Merck (Germany) and utilized as received. Triple distilled and deionized water (with the conductivity of $= 5.6 \times 10^{-6} \text{ Sm}^{-1}$) was used in all experiments. The ZYB-quality highly ordered pyrolytic graphite (HOPG)-plate (12 mm \times 12 mm \times 2 mm) was bought from Bruker AFM Probes (USA) and used as received. So that it would fit into the flat EPR cell and be easily manipulable within the cell, the thin-layer HOPG substrate was laminated as described in the Supporting Information.

Methods. EPR Spectroscopy. All EPR spectra were recorded on an EMX $^{\text{plus}}$ -10/12 CW (continuous wave) spectrometer (Bruker, Germany) equipped with the Premium X-band microwave bridge (Bruker, France). For the temperature-dependent measurements on the CoTmtpa-buffered solution, the liquid nitrogen control unit (ER 4141VT-U) and Win-EPR Acquisition software (both Bruker, Germany) were utilized to control the temperature of the measurements. They were carried out stepwise back and forth at 293 K, 250 K, 200 K, 150 and 120 K in the quartz capillary (i.d. = 1 mm, volume = 50 μL) and in the high Q-factor cavity (E4119001 HS-W1, Bruker, Germany) using common gas evaporation and flow assemblies. The in situ adsorption study was performed in a flat EPR quartz-cell (Bruker, Germany). The details of the experimental setup can be found in the Supporting Information. Simulation of the EPR spectra was performed by means of Win-EPR Simfonia, V. 1.26 package (Bruker, Germany), where for the Hamiltonian the powder pattern type parameters were assumed with the principal-axis values for ^{59}Co ($I = 7/2$) to be nonzero: 42

$$\hat{H} = \mu_B \cdot \hat{S} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{B} + g_N^{\text{Co}} \cdot \mu_N \cdot \hat{I} \cdot \mathbf{B} + \hat{I} \cdot \mathbf{A} \cdot \hat{S} \quad (2)$$

where the g and A are diagonal matrices with the principal values g_{xx} , g_{yy} and g_{zz} and A_{xx} , A_{yy} , A_{zz} respectively; μ_B and μ_N represent the Bohr magneton and the nuclear magneton, respectively; g_N^{Co} denotes the corresponding nuclear g -factor, and finally B is the magnetic flux density vector. The noncoincidence between the g - and A -coordination systems was checked by the matrix algebra⁴² within the GNU Octave interpreted language.⁵⁵

Atomic Force Microscopy, AFM. The surface topography of the CoTmtpa molecular film was performed by an AFM Nanoscope IIIa, (Bruker, USA) operating in air. AFM images were obtained by tapping mode using silicon probes (OTESPA, Bruker, USA) with the nominal force constant $k = 42 \text{ Nm}^{-1}$ and nominal resonant frequency $f = 320 \text{ kHz}$. The thickness of the [CoTmtpa]⁴⁺ film on HOPG was determined by AFM nanoshaving⁵⁶ and subsequent profile measurement on the shaved edge.

Voltammetry. The experiments were performed using a 3-electrode system controlled by the potentiostat Wenking POS (Bank Elektronik, Germany). The saturated calomel electrode (SCE), Pt-wire and HOPG modified by [CoTmtpa]⁴⁺ served as reference, counter and working electrode, respectively. All electrochemical measurements were carried out in 0.1 M NaH₂PO₄ aqueous solution and deoxygenated by argon (6.0, Messer, Germany). The modification of the HOPG substrate by [CoTmtpa]⁴⁺ for electrochemical and AFM experiments was done by spontaneous adsorption from $1 \times 10^{-3} \text{ M}$ aqueous solution of [CoTmtpa]⁴⁺(CH₃SO₄)₄⁻ in 0.1 M NaH₂PO₄. The HOPG was immersed in the aforementioned solution for 60 min. Afterward, the electrode was washed with 0.1 M NaH₂PO₄ aqueous solution and distilled water and dried at room temperature. Prior to adsorption, the HOPG substrate was cleaned by scotch tape as mentioned above.

Computational Details. The calculations were carried out using the ORCA quantum chemical program.⁵⁷ The geometry optimizations of the studied structures were performed using the PBE functional⁵⁸ and the def2-SVP basis set.⁵⁹ For the calculations of the hyperfine coupling tensors A , we used the hybrid PBE0 functional,⁶⁰ the core properties basis set for Co,⁶¹ and Barone's EPR-II basis set for the other atoms.⁶² In the calculations of the EPR parameters, we utilized the spin-orbit atomic mean-field integrals (AMFI), a fine grid (Grid5) in DFT numerical integration and tight SCF convergence criteria. The structures and distribution of spin densities were visualized by Avogadro^{63,64} and Molekel⁶⁵ quantum chemical packages.

Backscattering spectroscopy. The reflection spectra were measured by D1000 fiber optic (Ocean Optics, New Zealand), capable of irradiating as well as detecting the backscattered light from the HOPG/NaH₂PO₄ solution interface at the same time. The halogen lamp Fiber-Lite PL-800 (Dolan-Jenner, USA) was used as the source of irradiation. The spectra were measured after backscattering from the interface of the basal plane of HOPG/solution within the range of 400–800 nm. The processing of the recorded spectra was provided by the OOI Operating Base 1.52 (Ocean Optics, New Zealand) software package. All experiments were performed in the solution deoxygenated by argon 6.0 at room temperature.

X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS. The XPS experiments were done using a VG Scientific ESCA3MkII electron spectrometer (Sussex, England) with a base pressure of $\leq 10^{-8}$ Pa. Prior to insertion into the preparation and analysis chamber, the Co-phthalocyanine molecular film on HOPG was rinsed with 0.1 M NaH₂PO₄ aqueous solution and subsequently with

distilled water. The Al K_{α} (1486.6 eV) radiation source was used for the excitation of electrons. The out coming photoelectrons were analyzed by a hemispherical analyzer operated at a constant pass energy of 50 eV for wide scan and 20 eV for narrow scan (Co2p). The binding energy scale was referenced to the aromatic component of the C1s core spectrum (284.5 eV).

■ ASSOCIATED CONTENT

■ Supporting Information

The details of the laminated HOPG-substrate preparation as well as those of the *in situ* EPR adsorption experiment are presented in the Supporting Information. The material additionally contains the results from the *in situ* UV–vis backscattering spectroscopy, calculated geometries of the studied phthalocyanine structures, and finally a discussion of the XPS-analysis on the Co-phthalocyanine ionic derivative adsorbed on HOPG. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org/>.

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*E-mail: tarabek@uochb.cas.cz.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

■ ACKNOWLEDGMENTS

The authors are thankful for having [CoTmtpa]⁴⁺(CH₃SO₄)₄⁻ synthesized by the group of Prof. A. B. P. Lever (York University, Toronto, Canada) available. The work was supported by the Institute of Organic Chemistry and Biochemistry (RVO: 61388963 and 820/82), by the research project MSM0021620857 of the Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic and by SVV project of the Charles University in Prague as well as by the Grant Agency of the Czech Republic (Project 14-31419S).

■ REFERENCES

- (1) Gregory, P. Industrial Applications of Phthalocyanines. *J. Porphyrins Phthalocyanines* 2000, 4, 432–437.
- (2) Song, C.; Zhang, L.; Zhang, J.; Wilkinson, D. P.; Baker, R. Temperature Dependence of Oxygen Reduction Catalyzed by Cobalt Fluoro-Phthalocyanine Adsorbed on a Graphite Electrode. *Fuel Cells* 2007, 7, 9–15.
- (3) Liqiang, L.; Qinoxin, T.; Honoxiano, L.; Wenpino, H.; Xiaodi, Y.; Zhioano, S.; Yunqi, L.; Daoben, Z. Organic Thin-Film Transistors of Phthalocyanines. *Pure Appl. Chem.* 2008, 80, 2231–2240.
- (4) Cao, Y.; Wei, Z.; Liu, S.; Gan, L.; Guo, X.; Xu, W.; Steigerwald, M. L.; Liu, Z.; Zhu, D. High-Performance Langmuir-Blodgett Monolayer Transistors with High Responsivity. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2010, 49, 6319–6323.
- (5) Walter, M. G.; Rudine, A. B.; Wamser, C. C. Porphyrins and Phthalocyanines in Solar Photovoltaic Cells. *J. Porphyrins Phthalocyanines* 2010, 14, 759–792.
- (6) Zhou, J.; Sun, Q. Magnetism of Phthalocyanine-Based Organometallic Single Porous Sheet. *J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133, 15113–15119.
- (7) Josefsen, L. B.; Boyle, R. W. Unique Diagnostic and Therapeutic Roles of Porphyrins and Phthalocyanines in Photodynamic Therapy, Imaging and Theranostics. *Theranostics* 2012, 2, 916–966.
- (8) Tran-Thi, T.-H. Assemblies of Phthalocyanines with Porphyrins and Porphyrazines: Ground and Excited State Optical Properties. *Coord. Chem. Rev.* 1997, 160, 53–91.

- (9) Dumoulin, F.; Durmus, M.; Ahsen, V.; Nyokong, T. Synthetic Pathways to Water-Soluble Phthalocyanines and Close Analogs. *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 2792–2847.
- (10) Tse, Y. H.; Janda, P.; Lever, A. B. P. Electrode with Electrochemically Deposited N,N',N'',N''' -Tetramethyltetra-3,4-Pyridinoporphyrazinocobalt(II) for Detection of Sulfide Ion. *Anal. Chem.* **1994**, *66*, 384–390.
- (11) Gerasimov, O. V.; Lyman, S. V.; Parmon, V. N. Water Photo-Oxidation Sensitized by Zinc(II) Meso-Tetrakis(*N*-Methyl-4-Pyridyl)-Porphine. *J. Photochem. Photobiol., A* **1991**, *56*, 275–285.
- (12) Janda, P.; Weber, J.; Dunsch, L.; Lever, A. B. P. Detection of Ascorbic Acid Using a Carbon Fiber Microelectrode Coated with Cobalt Tetramethylpyridoporphyrazine. *Anal. Chem.* **1996**, *68*, 960–965.
- (13) Chen, J.; Zhang, J.; Tse, Y.-H.; Janda, P.; Christendat, D.; Lever, A. B. P. Surface Electrochemistry of N,N',N'',N''' -Tetramethyl-Tetra-3,4-Pyridinoporphyrazinocobalt(II). *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2006**, *10*, 1238–1248.
- (14) Li, P.; Ding, Y.; Wang, A.; Zhou, L.; Wei, S.; Zhou, Y.; Tang, Y.; Chen, Y.; Cai, C.; Lu, T. Self-Assembly of Tetrakis (3-Trifluoromethylphenoxy) Phthalocyaninato Cobalt(II) on Multiwalled Carbon Nanotubes and Their Amperometric Sensing Application for Nitrite. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 2255–2260.
- (15) Sorokin, A. B. Phthalocyanine Metal Complexes in Catalysis. *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 8152–8191.
- (16) Yanagi, H.; Manivannan, A. Epitaxial Growth of Molecular Magnetic Thin Films of Lithium Phthalocyanine. *Thin Solid Films* **2001**, *393*, 28–33.
- (17) Ahlund, J.; Schnadt, J.; Nilsson, K.; Göthelid, E.; Schiessling, J.; Besenbacher, F.; Mårtensson, N.; Puglia, C. The Adsorption of Iron Phthalocyanine on Graphite: A Scanning Tunneling Microscopy Study. *Surf. Sci.* **2007**, *601*, 3661–3667.
- (18) Doherty, J. W.; Friedlein, R.; Salaneck, W. R. Layer-by-Layer Deposition of Copper Phthalocyanine from Aqueous Solution: Molecular Orientation, Ordering Parameters, and Electronic Structure. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 2724–2729.
- (19) Liu, J.; Wang, D.; Wang, J.-Y.; Pei, J.; Wan, L.-J. Scanning Tunneling Microscopy Investigation of Copper Phthalocyanine and Truxenone Derivative Binary Superstructures on Graphite. *Chem. Asian J.* **2011**, *6*, 424–429.
- (20) Allen, M. J.; Tung, V. C.; Kaner, R. B. Honeycomb Carbon: A Review of Graphene. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 132–145.
- (21) Dyrek, K.; Che, M. EPR as a Tool to Investigate the Transition Metal Chemistry on Oxide Surfaces. *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 305–332.
- (22) Doorslaer, S. V.; Caretti, I.; Fallis, I. A.; Murphy, D. M. The Power of Electron Paramagnetic Resonance to Study Asymmetric Homogeneous Catalysts Based on Transition-Metal Complexes. *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 2116–2130.
- (23) Krukowski, P.; Klusek, Z.; Olejniczak, W.; Klepaczo, R.; Puchalski, M.; Dabrowski, P.; Kowalczyk, P.; Gwozdziński, K. Self-Assembled Monolayers of Radical Molecules Physisorbed on HOPG(0001) Substrate Studied by Scanning Tunneling Microscopy and Electron Paramagnetic Resonance Techniques. *Appl. Surf. Sci.* **2009**, *255*, 8769–8773.
- (24) Boguslavskii, E. G.; Prokhorova, S. A.; Nadolinnyi, V. A. Evolution of Ordered Films of Copper Phthalocyanine According to EPR Data. *J. Struct. Chem.* **2005**, *46*, 1014–1022.
- (25) Pfeiffer, S.; Mingotaud, C.; Garrigou-Lagrange, C.; Delhaes, P.; Sastre, A.; Torres, T. Langmuir–Blodgett Films of Triazolehemiporphyrines: Evidence for Molecular Organization. *Langmuir* **1995**, *11*, 2705–2712.
- (26) Hämäläinen, S. K.; Stepanova, M.; Drost, R.; Liljeroth, P.; Lahtinen, J.; Sainio, J. Self-Assembly of Cobalt-Phthalocyanine Molecules on Epitaxial Graphene on Ir(111). *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 20433–20437.
- (27) Gopakumar, T. G.; Miller, F.; Hietschold, M. Scanning Tunneling Microscopy and Scanning Tunneling Spectroscopy Studies of Planar and Nonplanar Naphthalocyanines on Graphite (0001). Part 1: Effect of Nonplanarity on the Adlayer Structure and Voltage-Induced Flipping of Nonplanar Tin-Naphthalocyanine. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 6051–6059.
- (28) Baran, J. D.; Larsson, J. A. Inversion of the Shuttlecock Shaped Metal Phthalocyanines MPc (M = Ge, Sn, Pb) - A Density Functional Study. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 6179–6186.
- (29) Novoselov, K. S.; Fal'ko, V. I.; Colombo, L.; Gellert, P. R.; Schwab, M. G.; Kim, K. A Road Map for Graphene. *Nature* **2012**, *490*, 192–200.
- (30) Baumgarten, M.; Winscom, C. J.; Lubitz, W. Probing the Surrounding of a Cobalt(II) Porphyrin and Its Superoxo Complex by EPR Techniques. *Appl. Magn. Reson.* **2001**, *20*, 35–70.
- (31) Gispert, J. R. *Coordination Chemistry*, 1st ed.; Wiley-VCH, Verlag: Weinheim, Germany, 2008.
- (32) Bialek, B.; Kim, I. G.; Lee, J. I. Density Functional Investigation of the Electronic Structure of Cobalt Phthalocyanine Monolayer. *Thin Solid Films* **2006**, *513*, 110–113.
- (33) Lu, X.; Hipps, K. W. Scanning Tunneling Microscopy of Metal Phthalocyanines: d6 and d8 Cases. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 5391–5396.
- (34) Liao, M.-S.; Scheiner, S. Electronic Structure and Bonding in Metal Phthalocyanines, Metal = Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mg. *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 9780–9791.
- (35) Kroll, T.; Aristov, V. Y.; Molodtsova, O. V.; Ossipyan, Y. A.; Vyalikh, D. V.; Büchner, B.; Knupfer, M. Spin and Orbital Ground State of Co in Cobalt Phthalocyanine. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 8917–8922.
- (36) Yonetani, T.; Yamamoto, H.; Iizuka, T. Studies on Cobalt Myoglobins and Hemoglobins: III. Electron Paramagnetic Resonance Studies of Reversible Oxygenation of Cobalt Myoglobins and Hemoglobins. *J. Biol. Chem.* **1974**, *249*, 2168–2174.
- (37) Smith, T. D.; Livorness, J.; Taylor, H.; Pilbrow, J. R.; Sindair, G. R. Physico-chemical Study of Copper(II) and Cobalt(II) Chelates of Tetra-2,3-Pyridinoporphyrazine. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1983**, 1391–1400.
- (38) Swarbrick, J. C.; Weng, T. C.; Schulte, K.; Khlobystov, A. N.; Glatzel, P. Electronic Structure Changes in Cobalt Phthalocyanine Due to Nanotube Encapsulation Probed Using Resonant Inelastic X-ray Scattering. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 9693–9699.
- (39) Zhou, J.; Wang, Q.; Sun, Q.; Kawazoe, Y.; Jena, P. Strain-Induced Spin Crossover in Phthalocyanine-Based Organometallic Sheets. *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 3109–3114.
- (40) Sojka, Z.; Che, M. Insight into Interfacial Coordination Chemistry through EPR Spectroscopy. *Colloids Surf. A* **1999**, *158*, 165–178.
- (41) Pilbrow, J. R.; Lowrey, M. R. Low symmetry Effects in Electron Paramagnetic Resonance. *Rep. Prog. Phys.* **1980**, *43*, 433–495.
- (42) Brustolon, M.; Giamello, E., Eds. *Electron Paramagnetic Resonance*, 1st ed.; John Wiley and Sons, Inc.: Hoboken, NJ, 2009.
- (43) Vangberg, T.; Lie, R.; Ghosh, A. Symmetry-Breaking Phenomena in Metalloporphyrin π -Cation Radicals. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 8122–8130.
- (44) Gacho, E. H.; Imai, H.; Tsunashima, R.; Naito, T.; Inabe, T.; Kobayashi, N. Synthesis, Isolation, and Structural Characterization of the C_{4h} Isomer of Metal(1,2-Naphthalocyanine) and Its One-Dimensional Conductor of the Axially Substituted Species. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 4170–4176.
- (45) Mugarza, A.; Robles, R.; Krull, C.; Korytár, R.; Lorente, N.; Gambardella, P. Electronic and Magnetic Properties of Molecule–Metal Interfaces: Transition-Metal Phthalocyanines Adsorbed on Ag(100). *Phys. Rev. B* **2012**, *85*, 155437.
- (46) Toader, M.; Shukryna, P.; Knupfer, M.; Zahn, D. R. T.; Hietschold, M. Site-Dependent Donation/Backdonation Charge Transfer at the CoPc/Ag(111) Interface. *Langmuir* **2012**, *28*, 13325–13330.
- (47) Schönhoff, M. Self-Assembled Polyelectrolyte Multilayers. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2003**, *8*, 86–95.
- (48) Xing, R.; Rankin, S. E. Three-Stage Multilayer Formation Kinetics during Adsorption of an Anionic Fluorinated Surfactant onto

Germanium. I. Concentration Effect. *J. Phys. Chem. B* 2006, 110, 295–304.

(49) Dyson, F. J. Electron Spin Resonance Absorption in Metals. II. Theory of Electron Diffusion and the Skin Effect. *Phys. Rev.* 1955, 98, 349–359.

(50) Tseitlin, M. P.; Salikhov, K. M.; Ziatdinov, A. M. Two-Dimensional Spectral-Spatial Image of Highly Oriented Pyrolytic Graphite. *Appl. Magn. Reson.* 2005, 28, 343–353.

(51) Murányi, F.; Urbanik, G.; Kataev, V.; Büchner, B. Electron Spin Dynamics of the Superconductor CaC_6 Probed by ESR. *Phys. Rev. B* 2008, 77, 024507–1–6.

(52) Padmelekha, K. G.; Bhat, S. V. Contactless Conductivity of Nanoparticles from Electron Magnetic Resonance Lineshape Analysis. *Solid State Commun.* 2010, 150, 1518–1520.

(53) Physical Characteristics of the Original HOPG Monochromators. <http://www.tectra.de/hopg.htm>.

(54) Ariga, K.; Mori, T.; Hill, J. P. Interfacial Nanoarchitectonics: Lateral and Vertical, Static and Dynamic. *Langmuir* 2013, 29, 8459–8471.

(55) Octave community, GNU Octave 3.8. 2013; www.gnu.org/software/octave/.

(56) Kolivoška, V.; Gál, M.; Hromadová, M.; Lachmanová, S.; Tarábková, H.; Janda, P.; Pospíšil, L.; Turoňová, A. M. Bovine Serum Albumin Film as a Template for Controlled Nanopancake and Nanobubble Formation: In Situ Atomic Force Microscopy and Nanolithography Study. *Colloids Surf., B* 2012, 94, 213–219.

(57) Neese, F. ORCA - An Ab Initio, DFT Semiempirical Program Package, Version 2.6.35; University of Bonn: Bonn, Germany, 2008.

(58) Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, N. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* 1996, 77, 3865–3868.

(59) Weigend, F.; Ahlrichs, R. Balanced Basis Sets of Split Valence, Triple Zeta Valence and Quadruple Zeta Valence Quality for H to Rn: Design and Assessment of Accuracy. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2005, 7, 3297–3305.

(60) Adamo, C.; Barone, V. Toward Reliable Density Functional Methods without Adjustable Parameters: The PBE0 Model. *J. Chem. Phys.* 1999, 110, 6158–69.

(61) Neese, F. Prediction and Interpretation of the ^{57}Fe Isomer Shift in Mössbauer Spectra by Density Functional Theory. *Inorg. Chim. Acta* 2002, 337, 181–192.

(62) Barone, V. In *Recent Advances in Density Functional Methods*; Chong, D. P., Ed.; World Scientific Publishing Co. Ptd. Ltd.: Singapore, 1996; Vol. 1.

(63) Avogadro: An Open-Source Molecular Builder and Visualization Tool. Version 1. <http://avogadro.openmolecules.net/>.

(64) Hanwell, M. D.; Curtis, D. E.; Lonie, D. C.; Vandermeersch, T.; Zurek, E.; Hutchison, G. R. Avogadro: An Advanced Semantic Chemical Editor, Visualization, and Analysis Platform. *J. Cheminf.* 2012, 4, 1–17.

(65) Varetto, U. MOLEKEL 5.4.0. <http://molkel.cscs.ch>.

Publikace II

Versatile cell for in-situ spectroelectrochemical
and ex-situ nanomorphological characterization of both water
soluble and insoluble phthalocyanine compounds

Mansfeldová V, Klusáčková M, Tarábková H,
Janda P, Nesměrák K,

Monatsh Chem 2016;**147**:1393–1400,
DOI: 10.1007/s00706-016-1743-5

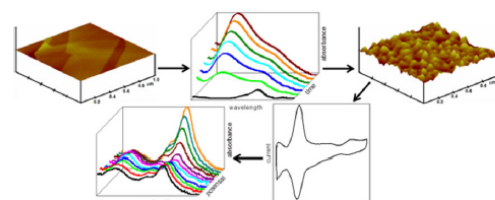
Versatile cell for in-situ spectroelectrochemical and ex-situ nanomorphological characterization of both water soluble and insoluble phthalocyanine compounds

Věra Mansfeldová^{1,2} · Monika Klusáčková^{1,2} · Hana Tarábková² · Pavel Janda² · Karel Nesměrál¹

Received: 28 January 2016 / Accepted: 15 March 2016 / Published online: 4 April 2016
© Springer-Verlag Wien 2016

Abstract A novel cell for complex spectroelectrochemical and nanomorphological characterization of phthalocyanine has been developed. The applicability and universality of the cell allows performing both in-situ and ex-situ characterization of the same sample, in solid and solution state, respectively, which was demonstrated on tetramethyltetra-3,4-pyridine-porphyrzino cobalt as water soluble and tetraneopentoxyphtalocyanine cobalt as water insoluble phthalocyanine based compound. The cell is composed of a planar freely replaceable bottom formed by a basal plane of highly ordered pyrolytic graphite. It allows complete characterization of modified electrode on same electrode, from spectral observation of modification process via atomic force microscopy to spectroelectrochemical characterization of redox and catalytic behavior. The relatively inert HOPG electrode serves as a substrate for phthalocyanine compounds and also as a backscattering mirror for in-situ reflection spectroscopy. This makes the cell suitable for spectroelectrochemical studies of phthalocyanine both as HOPG-supported thin film and in the solution. Moreover, the cell can take the advantage of optional utilization of supported thin layer interface of two immiscible electrolyte solutions allowing spectroelectrochemical analysis of sub-microgram quantities of water insoluble compounds.

Graphical abstract



Keywords Organometallic compounds · Electrochemistry · Cyclic voltammetry · VIS spectroscopy · Atomic force microscopy · ITIES

Introduction

Phthalocyanines are intensively studied because of their diverse properties allowing variety of applications including non-linear optics [1, 2], photodynamic therapy of cancer [3], chemical sensors [4, 5], catalysis [6], liquid crystals [7], optical data storage [8], solar energy conversion [9, 10], and as dyes or pigments [11]. Altering substituents of macrocycles and ability to form complexes with more than seventy different metal ions [12] create a wide range of phthalocyanine based compounds with modified redox and photochemical behavior, which are soluble in different solvents. Spectroelectrochemical studies of phthalocyanine facilitate understanding of the redox processes that may take place at either the central metal atom or the phthalocyanine ring. Such processes cannot usually be distinguished by electrochemistry only. The application in electrochemical sensors and electrocatalysis [13, 14] is connected to requirement of

✉ Monika Klusáčková
monika.klusackova@jh-inst.cas.cz

¹ Department of Analytical Chemistry, Faculty of Science, Charles University in Prague, Hlavova 8, 128 43 Prague 2, Czech Republic

² J. Heyrovsky Institute of Physical Chemistry of the CAS, v.v.i., Dolejškova 3, 182 23 Prague 8, Czech Republic

homogenous, uniform, adhesive film on conductive substrate; thus, the study of morphology of deposited films attracts attention. Although a large number of spectroelectrochemical studies [15–21] have been published so far, only a few studies [22–24] also involved characterization of the nanomorphology of phthalocyanine films. Spectroelectrochemical measurements were usually made with an optically transparent thin layer cell, utilizing a gold or platinum minigrid [25, 26] as a working electrode, which is inconvenient for atomic force microscopy (AFM) measurement. Besides, metal electrode, transparent semiconductive electrode (mostly indium tin oxide) [27] was utilized. Its application is limited by electrolyte composition and potential window restricted towards negative potentials, to avoid interference with electrochemistry of studied compound. The electrode requires special care to assure ohmic contact with metallic collector and to avoid Schottky barrier deforming volt–ampere characteristic. Moreover, thin layer cell geometry delimited by a narrow gap between solid walls imposes significant shielding effect on the working electrode and short optical path length must be compensated by high sample concentration. The low optical gain of single-pass transmission spectroscopy can be increased using of double and multi-pass reflection (backscattering) spectroscopy.

In common reflection spectroscopy of phthalocyanines [28, 29] the limitations usually represent: large sample volumes, adhesive and resin materials in cell construction or electrode sealing, incompatibility with organic solvents, and impossibility to disassemble the cell for ex-situ analyses.

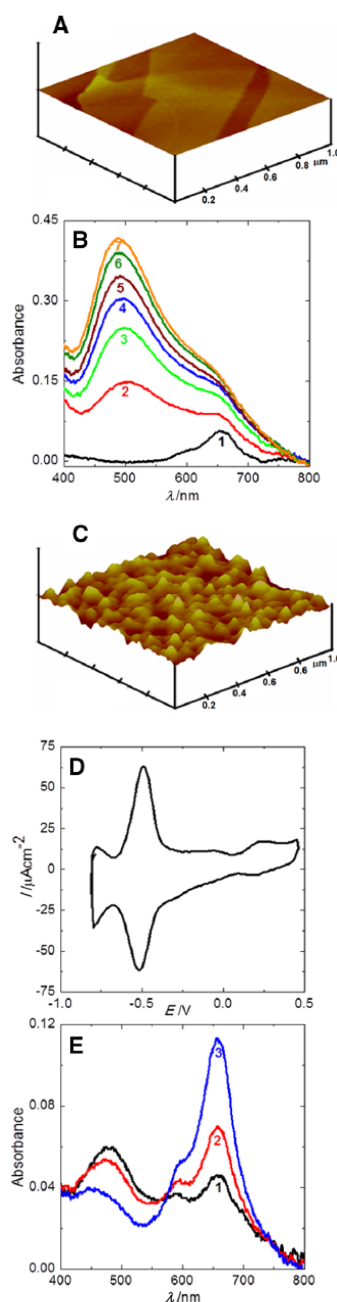
Here, we report a universal spectroelectrochemical cell, which allows performing fully-fledged spectroelectrochemistry without sacrificing either quality of electrochemical data or spectroscopic efficiency even at low phthalocyanine quantities. The cell can be effortlessly dismantled and reassembled for the replacement of the working electrode, allowing successive application of combined in-situ and ex-situ examination techniques.

Results and discussion

The presented cell advantages are demonstrated by combination of in-situ spectroelectrochemical and ex-situ nanomorphological AFM study of model water soluble and insoluble compounds. Two types of arrangements, bulk and thin layer interface of two immiscible electrolyte solutions (ITIES), are compared.

Application of the cell for study of water soluble compounds

Figure 1 shows preparation and characterization of the highly ordered pyrolytic graphite (HOPG) electrode



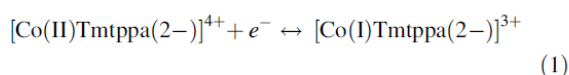
modified by CoTmtpa (HOPG/CoTmtpa) electrodeposited at constant potential -0.3 V/SCE for 60 min. The reduction of the central metal Co(II)/Co(I) occurs [30] at potential negatively from 0.25 V and the formation of Co(I)Tmtpa film on HOPG working electrode is indicated by the appearance of new absorption band at 480 nm as

◀ **Fig. 1** The spectroelectrochemical and nanomorphological characterization of HOPG/CoTmtpa modified electrode prepared by electrochemical deposition at -0.3 V vs. SCE from CoTmtpa ($c = 1 \times 10^{-5}$ mol/dm³) in aqueous 0.1 mol/dm³ phosphate buffer (pH = 4.3) for 60 min utilizing versatile of spectroelectrochemical cell. (a) Ex-situ tapping mode AFM image of basal plane of HOPG. Scan area 1×1 μm , height scale 100 nm. (b) Time-resolved in-situ backscattering VIS spectra of HOPG/CoTmtpa modified electrode. (c) Ex-situ tapping AFM image of HOPG/CoTmtpa modified electrode. Scan area 1×1 μm , height scale 100 nm. (d) The cyclic voltammetry of HOPG/CoTmtpa modified electrode in aqueous 0.1 mol/dm³ NaH₂PO₄ (pH = 4.3), scan rate 0.1 V/s¹, potential E is referred to SCE. (e) In-situ backscattering VIS spectra of the HOPG/CoTmtpa modified electrode recorded at potential 0 V (curve 1), 0.3 V (curve 2), 0.5 V (curve 3) vs. SCE

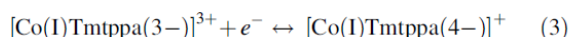
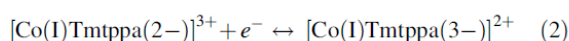
shown by time resolved in-situ VIS spectra (Fig. 1b). The decrease of Q-band at 656 nm corresponding to Co(II)Tmtpa monomer form related to its depletion near the HOPG electrode was not detectable due to sufficient concentration of Co(II)Tmtpa in deposition solution. The shoulder at 598 nm originates from porphyrazine dimeric form [31].

Electrodeposited film was subsequently characterized by ex-situ AFM (Fig. 1c). The root mean square (RMS) roughness of the CoTmtpa film deposited on HOPG was 6.1 ± 0.9 nm, while for HOPG substrate before deposition was 1.6 ± 0.2 nm due to steps and imperfections (Fig. 1a) [32]. The AFM image (Fig. 1c) shows practically homogeneous coverage of HOPG by nanograin CoTmtpa layer.

Figure 1d shows the cyclic voltammetry of HOPG/CoTmtpa modified electrode in 0.1 mol dm⁻³ phosphate buffer (pH = 4.3). Two redox processes were observed. While peak at 0.25 V is assigned [33–35] to reduction of cobalt center described by Eq. (1).



the more negative peak at -0.47 V involved two redox processes on the porphyrazine ring corresponding to Eqs. (2) and (3).



The electrochemical behavior of HOPG/Co(I)Tmtpa modified electrode was described in more detail in previous publications [34, 35]. Generally, voltammetric peak corresponding to redox reaction of metallic center is relatively narrow and difficult to observe. The combination of voltammetry with VIS spectrometry is a powerful method for identification of redox and other processes such as aggregation not detectable by voltammetry.

Figure 1e shows VIS absorption spectra of the Co(I)Tmtpa deposited on HOPG, measured in backscattering mode in 0.1 mol dm⁻³ phosphate buffer (pH = 4.3). Changing ratio of Co(II)/Co(I) due redox reaction described in Eq. (1) is manifested by alternation of peak height at 656 nm and at 480 nm, respectively. The isosbestic point at 577 nm was observed.

Figure 2 shows in more detail spectral changes associated with redox processes of modified HOPG/Co(I)Tmtpa electrode. At potentials positive from 0.25 V oxidation of Co(I)Tmtpa takes place, as indicated by increase of peak at 656 nm corresponding to Co(II)Tmtpa coupled with simultaneous decrease of peak at 480 nm, which belongs to Co(I)Tmtpa form. Opposite trend was found for potential negative from 0.25 V, where reverse reaction proceeds.

Application of cell for study of water insoluble compounds

Bulk versus thin layer ITIES arrangement

The cell utilization for water insoluble compounds (shown in Fig. 3a) was demonstrated both by conventional bulk and supported thin layer ITIES arrangement using reversible redox standard decamethylferrocene (DMFc) 1 mM solution in *o*-dichlorobenzene (*o*-DCB) with 0.1 mol dm⁻³ tetrabutylammonium perchlorate (TBAP) as a nonaqueous electrolyte and phase transfer agent, respectively.

The difference between thin layer ITIES utilized in this work and bulk ITIES arrangement [36, 37], is illustrated in Fig. 3. Unlike common spectroelectrochemical cells, the arrangement shown in Fig. 3a allows dual pass reflection spectroscopy, auxiliary/reference electrode geometry optimization and utilization of genuine (SCE) single reference electrode keeping advantage of low volume of sample solution and thus, requirement of low (nanogram) reactant quantities.

Figure 4a shows voltammetric curves corresponding to reversible redox reaction of DMFc described in Eq. (4) obtained in “classical” single phase (bulk) (curve 1) and thin layer ITIES arrangement (curve 2).



Peak separation ΔE_p decrease for thin layer ITIES compared to single phase bulk arrangement, while the dependence on potential sweep rate (v) weakened (Fig. 4b) indicating lower potential (iR) drop [38, 39]. Further decrease of ΔE_p can be expected with decreasing thickness of nonaqueous phase. Prevailing asymmetric (anodic) peak potential shift towards negative potential may indicate faster reaction kinetics and lower

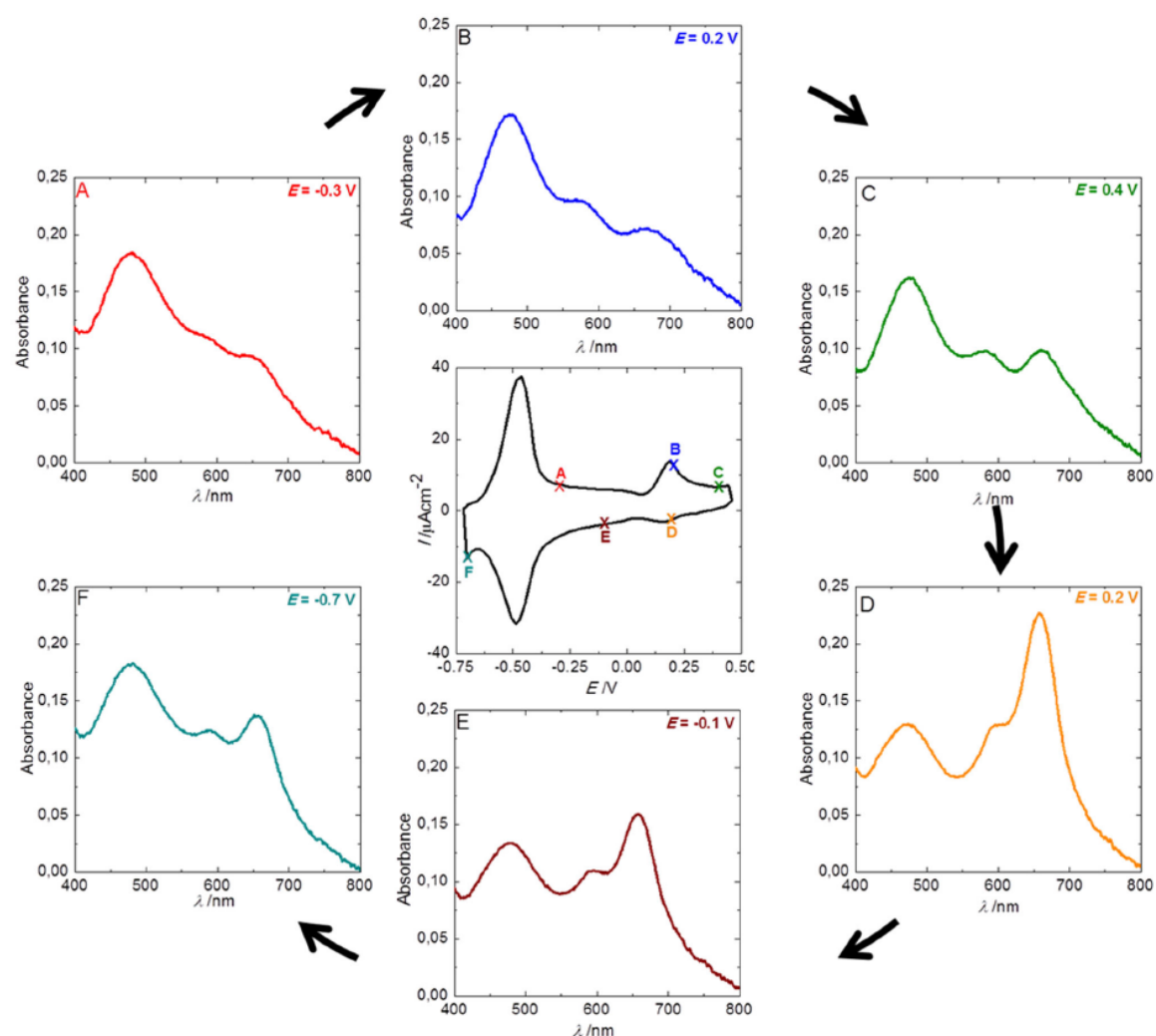


Fig. 2 Spectroelectrochemical measurement performed on HOPG/CoTmtppa electrode prepared by electrochemical deposition at -0.3 V vs. SCE from solution of CoTmtppa ($c = 4.8 \times 10^{-5}$ mol dm $^{-3}$) in 0.1 mol dm $^{-3}$ aqueous phosphate buffer (pH = 4.3) lasting 60 min. Figure in the middle illustrates voltammetric curve of

HOPG/CoTmtppa electrode with marked potentials -0.3 V (a); 0.2 V (b); 0.4 V (c); 0.2 V (d); -0.1 V (e); -0.7 V (f) where backscattering in-situ VIS spectra were recorded. Supporting electrolyte was aqueous solution 0.1 mol dm $^{-3}$ NaH $_2$ PO $_4$ (pH = 4.3), scan rate $\nu = 0.1$ V s $^{-1}$, potential E is referred to SCE

overpotential, respectively, presumably due to higher charge transfer efficiency in thin layer arrangement, which is confirmed also by higher current reversibility indicated by $I_{pa}/I_{pc} \sim 1.06$ while for bulk this value I_{pa}/I_{pc} increases to 1.39. The I_p vs. $\nu^{1/2}$ plot for DMFc/DMFc $^{+}$ reaction yielded linear course pointing to diffusion driven reactions in both cases (Fig. 4c).

Improvement of electrochemical parameters in thin layer ITIES arrangement (Fig. 4a, curve 2) compared to bulk electrochemistry (Fig. 4a, curve 1), namely the decreasing of ΔE_p , and improvement of voltammetric peaks symmetry in thin layer ITIES compared to single phase (bulk) as well as an agreement of DMFc redox potentials justify the correctness of simplified three

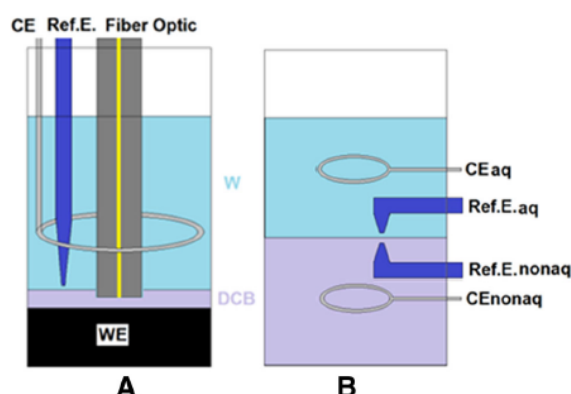


Fig. 3 Thin layer ITIES with 3-electrode system for spectroelectrochemistry of water insoluble compounds utilized in this work (a) and conventional (bulk) ITIES with 4-electrode system (b). Ref, CE and WE represent reference, counter and working electrode, while *aq* and *nonaq* are abbreviations for aqueous and nonaqueous phase, respectively. Note voluminous aqueous phase layered over a thin layer ITIES (a) allowing low-volume spectroelectrochemistry and convenient nonrestrictive arrangement of all electrodes fulfilling requirements of correct cell geometry with counter electrode separated from reaction phase

electrode arrangement with single reference electrode placed in aqueous phase [40, 41].

Spectroelectrochemistry in thin layer ITIES arrangement

The thin layer ITIES arrangement for spectroelectrochemical measurement of water insoluble compounds is demonstrated on tetraneopentoxypthalocyanine cobalt (CoTNPc) in *o*-DCB phase served as active redox system. The spectroelectrochemistry was performed in HOPG-supported thin layer ITIES utilizing water/*o*-DCB interface with 0.1 mol dm⁻³ TBAP as electrolyte/phase transfer agent in nonaqueous phase and 0.1 mol dm⁻³ LiClO₄ in aqueous phase. Reflection spectra were measured by a fiber-optic probe after reflection from working electrode (here basal plane of HOPG).

Figure 5a shows voltammetric curve corresponding to metal center Co(II)/Co(I) [42] redox reaction described by Eq. (5).

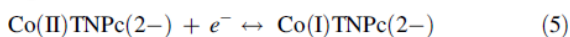
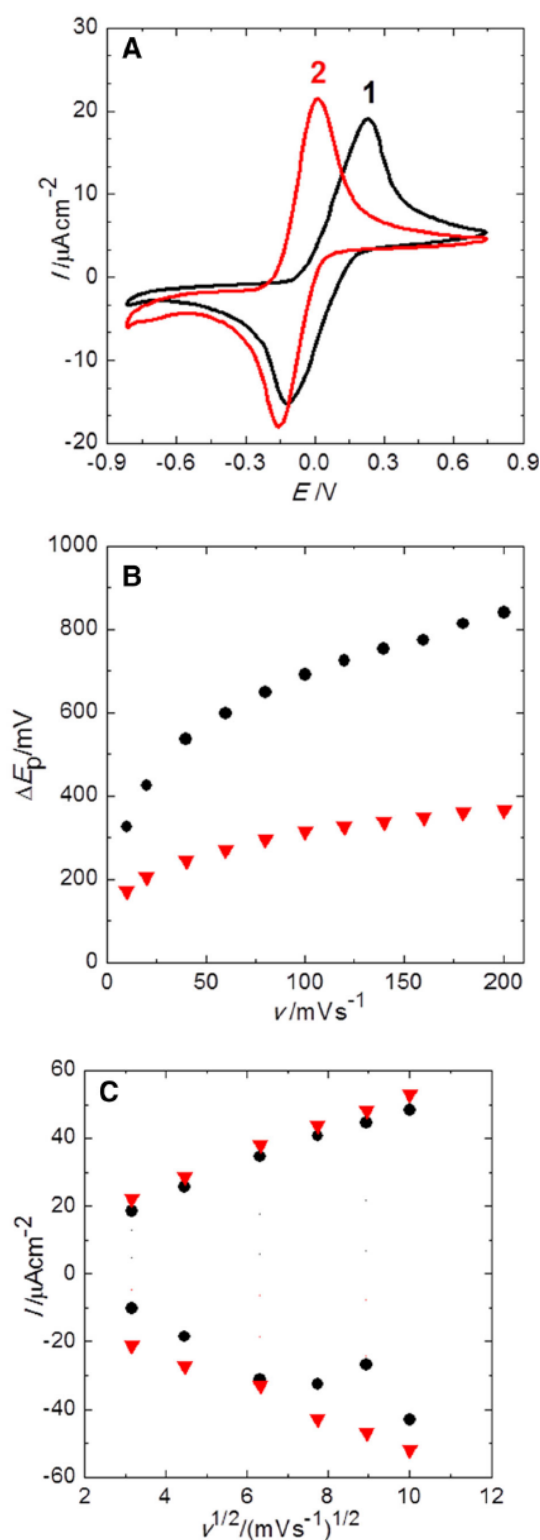


Fig. 4 Cyclic voltammetry of 1 mmol dm⁻³ DMFc in *o*-DCB with 0.1 mol dm⁻³ TBAP performed in single bulk phase (a, curve 1) and thin layer ITIES interfaced with aqueous 0.1 mol dm⁻³ LiClO₄ (A, curve 2) (scan rate 10 mV s⁻¹). Peak separation $\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc}$ vs. ν (b) decrease for thin-layer arrangement (inverted triangle) compared to bulk (circle). The peak currents are linear functions of square root of scan rate as indicated by plot (c) for bulk (circle) and thin-layer arrangement (inverted triangle) (E vs. SCE in aqueous phase in case of ITIES, E vs. pseudoreference Ag electrode in case of bulk)



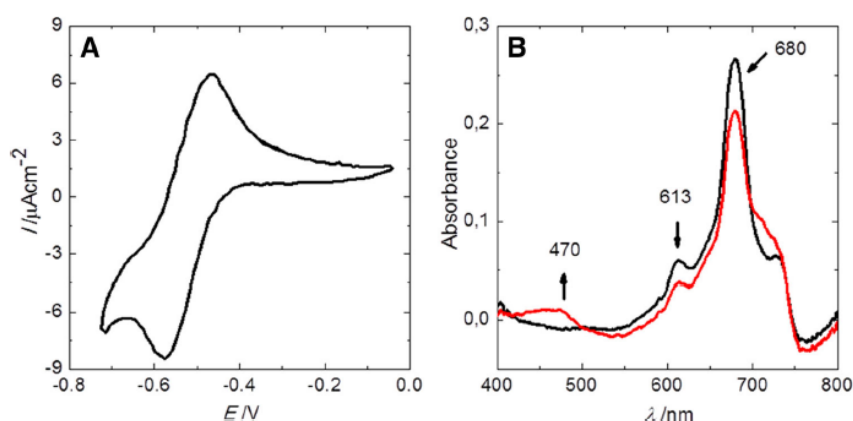


Fig. 5 Spectroelectrochemistry of CoTNPc solution in nonaqueous phase of HOPG-supported thin layer ITIES. **a** Cyclic voltammogram of 5×10^{-4} mol dm $^{-3}$ CoTNPc in *o*-DCB/0.1 mol dm $^{-3}$ TBAP, aqueous phase with 0.1 mol dm $^{-3}$ LiClO $_4$. Scan rate 10 mV s $^{-1}$. **a** Time

Figure 5b shows the reflection spectra of CoTNPc in HOPG-supported thin layer ITIES before (black curve) and after (red curve) the potential -585 mV corresponding to Eq. (5) reaction was applied. The Co(II)TNPc(−2) exhibits characteristic peaks at 613 and 680 nm, while the band between 475 and 525 nm [42, 43] corresponds to Co(I)TNPc(−2) formed by electrochemical reduction. The spectrum confirming that reduction of the metal center Co(II)/Co(I) took place [42] has three isosbestic points at 500, 698, and 740 nm.

Conclusion

A novel low volume cell was developed for complex spectroelectrochemical and nanomorphological characterization of wide range of analytes. The cell design allows examination of both (aqueous and nonaqueous) solution and solid-state (in a form of deposited film) compounds. The planar working electrode is serving as a free replaceable cell bottom, which allows simple assembly/disassembly for performing various consecutive in-situ and ex-situ experiments, correlation of nanomorphology with its electrochemical and catalytic properties etc. Simultaneously, the basal plane of HOPG working electrode is serving as a mirror for fiber optic reflection spectroscopy, enabling in-situ spectroelectrochemical measurements.

As the thin layer ITIES arrangement utilizes mm 3 -volumes of nonaqueous electrolyte solution, it is particularly suitable for spectroelectrochemical examination of scarce water insoluble compounds, where just sub-microgram quantities are required. In combination with interfaced voluminous (ca. 1.5 cm 3) auxiliary aqueous phase allows to utilize convenient three electrode arrangement with

development of reflection spectra of CoTNPc while potential -586 mV (vs. SCE) was applied. **b** Fiber-optic probe was positioned at ITIES, working electrode potential E vs. SCE, reference electrode in aqueous phase

optimal geometry and common reference electrode (SCE). The approach thus combines advantages of both thin layer and bulk arrangement.

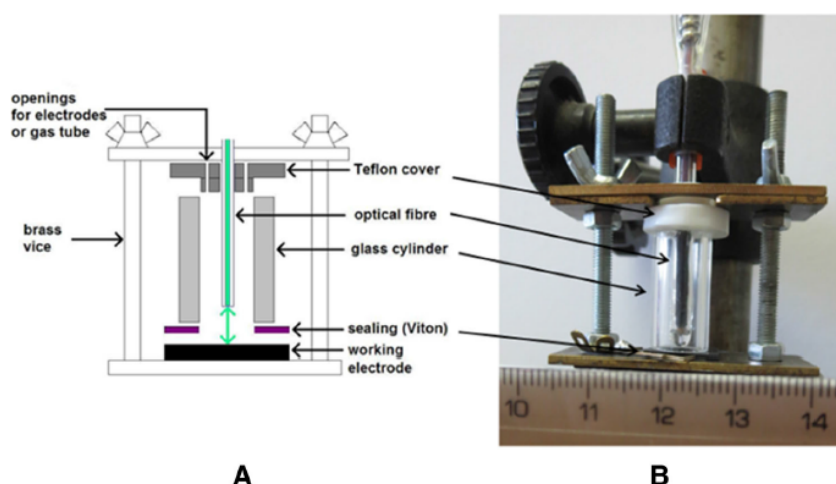
Experimental

The water soluble *N,N',N'',N'''*-tetramethyltetra-3,4-pyridinoporphyrazino cobalt (Co(II)Tmtppa) and the water insoluble 2,9,16,23-tetraneopentoxypthalocyanine cobalt (Co(II)TNPc) were synthesized and purified by the group of Prof. A. B. P. Lever from York University (Toronto, Canada) [34, 44]. Stock solutions of the Co(II)Tmtppa with a concentration of 1×10^{-3} mol dm $^{-3}$ were prepared in 0.1 mol dm $^{-3}$ phosphate buffer (pH = 4.3) and stored in cold and dark conditions. The NaH $_2$ PO $_4$ ·H $_2$ O (p.a., Merck), H $_3$ PO $_4$, NaOH (all p.a., Lachema, Czech Republic) and LiClO $_4$ (p.a., Fluka) as electrolyte in aqueous phase were used as received. Purified water (Milli-Q system Gradient, Millipore, resistivity 18.2 MΩ cm) was used for preparation of aqueous electrolytes. Nonaqueous solvent *o*-dichlorobenzene (*o*-DCB, 99 %, Aldrich) with tetrabutylammonium perchlorate (TBAP, electrochem. grade, Fluka) as an electrolyte and phase transfer agent [45] was used. Decamethylferrocene (DMFc, 98 %, Sigma-Aldrich) as a redox standard in nonaqueous phase were used as received.

Cell setup

The basal plane of HOPG (12 × 12 × 2 mm, HOPG ZYB Grade, Structure Probe Inc., USA) forming cell bottom was utilized as a dual-function working electrode and support for phthalocyanine film (CoTmtppa), thin layer ITIES and

Fig. 6 The schematic diagram of the versatile spectroelectrochemical cell (a) and its image (b)



as a mirror for fiber optic reflection spectroelectrochemistry, respectively. The contact to working electrode is accomplished by the metallic clamp, which also holds the whole cell assembly. The working electrode is sealed by the elastic fluoropolymeric sheet (Viton, DuPont Performance Elastomers, USA) with the opening, which delimits the electrode active surface area. The large area flat (Viton) sealing of working electrode prevents the cell from leaking ambient atmosphere and electrolyte in a more efficient way than classical o-ring, which may damage the electrode surface of working electrode by imposing local excessive pressure. The thick-walled glass cylinder forming the cell body is capped on the top by Teflon cover with openings for gas tubing, counter and reference electrode and optical fiber for backscattering reflection spectroscopy. The schematic diagram and the cell image are shown in Fig. 6. The cell volume (ca. 1.5 cm^3) can be changed by changing dimensions of glass cylinder. This arrangement allows both the shape and material versatility of working electrode.

As no epoxy or any other adhesive resin is used, variety of organic solvents can be used for electrolyte solutions. The cell can be effortlessly dismantled and reassembled for the replacement of the working electrode, allowing successive application of combined in-situ and ex-situ examination techniques including AFM, SEM, XPS, IR etc. This arrangement, where the working electrode area is delimited by elastic sealing, excludes formation of three-phase junction [46] known to complicate processing of electrochemical parameters [39]. The cell can be used for solution electrochemistry of investigated compound in bulk and thin layer ITIES [47, 48] respectively, as well as in a form of solid-state thin layer film deposited on HOPG surface. The ITIES arrangement utilizes thin layer of nonaqueous phase spread on basal plane of HOPG

electrode with aqueous bulk phase floating on the top. This arrangement utilizes regular (SCE) reference electrode placed in bulk aqueous phase, while in mm^3 volume of nonaqueous phase ng quantities of compound can be investigated.

Instrumentation

Voltammetric measurements were performed using three-electrode potentiostat/galvanostat Wenking POS 2 (Bank Elektronik, Germany) controlled by the CPC-DA software (Bank Elektronik, Germany).

Saturated calomel electrode (SCE) was used as a reference electrode in aqueous phase and silver wire was used as a quasi-reference electrode in nonaqueous phase system. Platinum wire and basal plane of HOPG served as an auxiliary and the working electrode, respectively. The HOPG electrode was cleaned using adhesive tape Scotch by removing layers of the surface. The supporting electrolyte was 0.1 mol dm^{-3} phosphate buffer ($\text{pH} = 4.3$) for aqueous, 0.1 mol dm^{-3} TBAP in nonaqueous phase, and 0.1 mol dm^{-3} LiClO_4 in aqueous phase for water insoluble phthalocyanine. The reflection spectra were measured by fiber optic spectrometer SD 1000 (Ocean Optics, New Zealand) equipped with optical fiber (Ocean Optics, No.: FCR-74V400-2-ME910103, USA). The halogen lamp Fiber-Lite PL-800 (Dolan-Jenner, USA) was used as the light source. All experiments were performed at room temperature in the solution 10 min deoxygenated by argon 6.0 (99.9999 % purity, Messer, Germany).

The nanomorphology of working electrode was examined by atomic force microscopy (AFM) Multimode Nanoscope IIIa (Bruker, USA) in tapping mode (silicon tip OTESPA, 42 N m^{-1} , 300 kHz, Bruker, USA). The

thickness of the deposited film on HOPG was determined by AFM nanoshaving [49] and subsequent profile measurement on the shaved edge. The AFM topography was analyzed by commercial Nanoscope III Software version 5.12r5 (Bruker, USA) and surface roughness parameters were determined by Gwyddion software version 2.41 (Czech Metrology Institute, Brno, Czech Republic).

Acknowledgments This work was supported by the Specific University Research (SVV260317) of Charles University in Prague.

References

- Rao DVGLN, Aranda FJ, Roach JF, Remy DE (1991) *Appl Phys Lett* 58:1241
- Norwood RA, Sounik JR (1992) *Appl Phys Lett* 60:295
- Josefsen LB, Boyle RW (2012) *Theranostics* 2:916
- Zhou R, Josse F, Göpel W, Öztürk ZZ, Bekaroğlu Ö (1996) *Appl Organomet Chem* 10:557
- Kumar A, Brunet J, Varenne C, Ndiaye A, Pauly A, Penza M, Alvisi M (2015) *Sens Actuators B Chem* 210:398
- Costas M (2011) *Coord Chem Rev* 255:2912
- Duro JA, De la Torre G, Barberá J, Serrano JL, Torres T (1996) *Chem Mater* 8:1061
- Mustroph H, Stollenwerk M, Bressau V (2006) *Angew Chem Int Edit* 45:2016
- Burtone L, Fischer J, Leo K, Riede M (2013) *Phys Rev B* 87:045432
- Walter MG, Rudine AB, Wamser CC (2010) *J Porphyrins Phthalocyanines* 14:759
- Gregory P (2000) *J Porphyrins Phthalocyanines* 4:432
- Sorokin AB (2013) *Chem Rev* 113:8152
- Obirai J, Nyokong T (2005) *Electrochim Acta* 50:5427
- Zagal JH, Griveau S, Silva JF, Nyokong T, Bedioui F (2010) *Coord Chem Rev* 254:2755
- Matemadombo F, Maree MD, Ozoemena KI, Westbroek P, Nyokong T (2005) *J Porphyrins Phthalocyanines* 9:484
- Quinton D, Antunes E, Griveau S, Nyokong T, Bedioui F (2011) *Inorg Chem Commun* 14:330
- Kobayashi N, Lam H, Nevin WA, Janda P, Leznoff CC, Koyama T, Monden A, Shirai H (1994) *J Am Chem Soc* 116:879
- Akinbulu A, Nyokong T (2010) *Polyhedron* 29:1257
- Osmanbaş ÖA, Koca A, Özçesmecı İ, Okur Aİ, Gül A (2008) *Electrochim Acta* 53:4969
- Shao J, Commodore J, Han B, Prunte C, Hansen CA (2009) *J Porphyrins Phthalocyanines* 13:876
- Koca A, Kalkan A, Bayır ZA (2011) *Electrochim Acta* 56:5513
- Smolenyak PE, Peterson RA, Dunphy DR, Mendes S, Nebesny KW, Ó'Brien DF, Saavedra SS, Armstrong NR (1999) *J Porphyrins Phthalocyanines* 3:620
- Torrent-Burgués J, Cea P, Giner I, Gaus E (2014) *Thin Solid Films* 556:485
- Coates M, Antunes E, Nyokong T (2010) *J Porphyrins Phthalocyanines* 14:568
- Kurt Ö, Koca A, Gül A, Koçak MB (2015) *Synth Met* 206:72
- Koç İ, Çamur M, Bulut M, Özkaya AR (2010) *Can J Chem* 88:375
- Orman EB, Koca A, Özkaya AR, Gürol İ, Durmuş M, Ahsen V (2014) *J Electrochem Soc* 161:H422
- Kim S, Xu X, Bae IT, Wang Z, Scherson DA (1990) *Anal Chem* 62:2647
- Lezna RO, Juanto S, Zagal JH (1998) *J Electroanal Chem* 452:221
- Thamae M, Nyokong T (1999) *J Electroanal Chem* 470:126
- Peeters K, De Wael K, Vincze L, Adriaens A (2005) *Anal Chem* 77:5512
- McCreery RL (1999) Electrochemical properties of carbon surfaces. In: Wieckowski A (ed), *Interfacial electrochemistry. Theory, experiment, and applications*. Marcel Dekker, New York, p 631
- Thamae MA, Nyokong T (2001) *J Porphyrins Phthalocyanines* 5:839
- Tse YH, Janda P, Lever ABP (1994) *Anal Chem* 66:384
- Chen J, Zhang J, Tse YH, Janda P, Christendat D, Lever ABP (2006) *J Porphyrins Phthalocyanines* 10:1238
- Zhang C, Park SM (1988) *Anal Chem* 60:1639
- Domingos SR, Luyten H, van Anrooij F, Sanders HJ, Bakker BH, Buma WJ, Hartl F, Woutersen S (2013) *Rev Sci Instrum* 84:033103
- Tsierkezos NG (2007) *J Solution Chem* 36:289
- Myland JC, Oldham KB (2002) *J Electroanal Chem* 530:1
- Shi C, Anson FC (1998) *Anal Chem* 70:3114
- Shi C, Anson FC (1999) *J Phys Chem B* 103:6283
- Nevin WA, Hempstead MR, Liu W, Leznoff CC, Lever ABP (1987) *Inorg Chem* 26:570
- Bernstein PA, Lever ABP (1992) *Inorg Chim Acta* 198–200:543
- Leznoff CC, Marcuccio SM, Greenberg S, Lever ABP, Tomer KB (1985) *Can J Chem* 63:623
- Naik SD, Doraiswamy LK (1998) *AIChE J* 44:612
- Scholz F, Komorsky-Lovrić Š, Lovrić M (2000) *Electrochem Commun* 2:112
- Samec Z, Mareček V, Homolka D (1984) *Faraday Discuss Chem Soc* 77:197
- Reymond F, Fermín D, Lee HJ, Girault HH (2000) *Electrochim Acta* 45:2647
- Kolivoška V, Gál M, Hromadová M, Lachmanová Š, Tarábková H, Janda P, Pospíšil L, Turoňová AM (2012) *Colloids Surf B Biointerfaces* 94:213

Publikace III

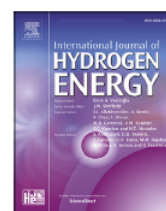
Hydrogen evolution reaction enhanced by water-soluble
metallopyridinoporphyrine complex adsorbed
on highly oriented pyrolytic graphite

Klusáčková M, Janda P, Tarábková H,

Int J Hydrogen Energy 2019;**44**:11431–11440,
DOI: 10.1016/j.ijhydene.2019.03.177

Available online at www.sciencedirect.com

ScienceDirect

journal homepage: www.elsevier.com/locate/he

Hydrogen evolution reaction enhanced by water-soluble metallopyridinoporphyrazine complex adsorbed on highly oriented pyrolytic graphite

Monika Klusáčková^{a,b,*}, Pavel Janda^a, Hana Tarábková^a

^a J. Heyrovský Institute of Physical Chemistry of the Czech Academy of Sciences, v.v.i., Dolejškova 3, 182 23 Prague 8, Czech Republic

^b Department of Analytical Chemistry, Faculty of Science, Charles University, Hlavova 8, 128 43 Prague 2, Czech Republic

ARTICLE INFO

Article history:

Received 29 January 2019

Received in revised form

18 March 2019

Accepted 21 March 2019

Available online 10 April 2019

Keywords:

Metallopyridinoporphyrazine

Modified electrode

Electrocatalysis

Hydrogen evolution reaction

pH effect

ABSTRACT

The ultrathin (~2 nm) film of N,N',N'',N'''-tetramethyltetra-3,4-pyridino-porphyrinato-cobalt(II) complex adsorbed on the basal plane of highly oriented pyrolytic graphite (HOPG/Co(II)Tmtppa) was used as a mediator for electrocatalytic hydrogen evolution reaction (HER) in a wide range of pH. The Co(II)Tmtppa film was characterized by in-situ backscattering spectroscopy, atomic force microscopy and cyclic voltammetry. Electrocatalytic measurements of HOPG/Co(II)Tmtppa electrode using voltammetric techniques showed up to 60-fold increase of current density and overpotential decreased by 300 mV, compared to the bare HOPG electrode at pH 11 and confirmed very good stability with only 8% deviation over 1000 cycles. The Tafel analysis indicated the Volmer-Heyrovsky mechanism of hydrogen evolution reaction with hydrogen adsorption rate-determining step at all pH values.

© 2019 Hydrogen Energy Publications LLC. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

Introduction

The global energy demand is rising rapidly during the last few decades. One of the most promising alternatives for the present economy, heavily relying on fossil energy sources, appears to be hydrogen as an abundant, renewable energy source allowing high energy-conversion efficiency [1,2]. The simple route to produce molecular hydrogen is the electrochemical water splitting with high purity and zero pollution emission [3,4]. Although this process has exceptional energy potential, its practical and economical utilization is limited by the efficiency and by the cost of the catalyst [5].

Platinum is the most electroactive and electrochemically stable catalyst, but its application is restricted due to its limited availability and the high price [6]. Therefore the considerable efforts have been made to minimize the platinum consumption using platinum nanoparticles [7,8], replacing platinum by other noble metal [9,10], or by finding non-noble metal catalysts [11,12]. In this respect, metallophthalocyanines, synthetic analogues of porphyrins with two-dimensional aromatic highly delocalized systems with metal atom located in the central cavity became in the focus of attention as prospective mediators for hydrogen evolution reaction [13]. Remarkable physicochemical stability, redox

* Corresponding author. J. Heyrovský Institute of Physical Chemistry of the Czech Academy of Sciences, v.v.i., Dolejškova 3, 182 23 Prague 8, Czech Republic

E-mail address: monika.klusackova@jh-inst.cas.cz (M. Klusáčková).

<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.03.177>

0360-3199/© 2019 Hydrogen Energy Publications LLC. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

properties relatively easily changeable by replacement of the central metal and/or their tuning by alteration of functional groups at phthalocyanine ring [14,15], feasible synthesis and low cost, represent obvious advantages.

Many publications have been devoted to cobalt phthalocyanines and their analogues for application in hydrogen evolution from water with the aim to increase reduction currents and decrease overpotentials compared to the bare electrode [16–23]. Some of these electrocatalytic effects displayed the order of magnitude increase in current density, especially in the basic media, while the overpotential was decreased by hundreds of millivolts [20,23]. Thus cobalt phthalocyanine complexes with terminal alkyne groups bonded to azido functionalized polyaniline (PANI-N3) and electropolymerized on glassy carbon electrodes using click chemistry and click electrochemistry techniques enhanced catalytic activity decreasing the overpotential by more than 200 mV and rising HER efficiency to more than 30-fold at pH 3.4 [17]. A similar system based on azide-functionalized graphene oxide (GO-N3) and reduced graphene oxide (RGO-N3) with cobalt phthalocyanine complex and terminal alkyne moieties (TA-CoPc) decreased the overpotential by 240 mV and 340 mV, while the current density increased 9-fold and 15-fold [18], respectively. Cobalt phthalocyanine with four redox active cobaloxime substituents showed the highest electrocatalytic activity at pH 3.4 decreasing the overpotential by 360 mV, while the current density raised about 10-fold [16].

It seems to be evident that not only the structure of catalysts but also the electrode modification techniques significantly influence the electrocatalytic activities of the complexes to the hydrogen evolution reaction (HER) [17,22]. Metallophthalocyanines are most often immobilized on carbon-based materials commonly in the form of thin film by a variety of surface techniques including cast film coating [16,21], electropolymerization, spin and dip coating [22], electrochemical deposition [20], incorporation into polymeric matrix [19], and newly click chemistry/electrochemistry [17,18] as well as by bulk techniques, i.e. mixed with carbon ceramic [23]. Despite the choice of modification techniques, solubility and aggregation properties are additional important points in the selection of suitable phthalocyanine [24,25]. Mostly phthalocyanine derivatives soluble in organic solvents, such as in dichloromethane or dimethyl sulfoxide, is utilized despite the fact, that the film prepared by casting represents significant constrain both for electron and charge transfer. In contrast, water-soluble metallopyridinoporphyrazine analogues have received little attention apparently due to losses of mediator caused by the film “bleeding”.

We have employed a water-soluble heterocyclic derivative of phthalocyanine, N,N',N'',N''' -tetramethyltetra-3,4-pyridinoporphyrazinocobalt (CoTmtppa), where the outer benzene rings are replaced by electron-withdrawing pyridines, which make the porphyrazine reduction much more easier than comparable phthalocyanine derivatives [26]. Tetramethylated quaternized nitrogen atoms of the pyridine rings cause also its solubility in aqueous media [27], while reduced forms of the complex are insoluble in water [26,28,29]. This effect with relatively strong adsorption on solid substrates and non-aggregating behavior represents benefits compared to common water-soluble phthalocyanines, such as

tetrasulfophthalocyanine complexes [30,31]. However, to the best of our knowledge, there is no report for using water-soluble metallopyridinoporphyrazine for hydrogen production.

The main aim of this work is to examine the CoTmtppa complex deposited on basal plane HOPG for its electrocatalytic activity in hydrogen evolution reaction over a wide range of pH. Adsorption as a deposition method was preferred due to simple and reproducible preparation and high interlayer electron and charge transfer efficiency. Basal plane of highly oriented pyrolytic graphite (HOPG) was chosen as the electrode substrate due to a well-defined reflexive surface suitable for both microscopic and spectroscopic techniques, simple cleaning by peeling-off surface layers and its ability to create strong π - π stacking interactions with metallophthalocyanine compounds, strengthening their link to the electrode. Characterization of the adsorbed film was performed by backscattering spectroelectrochemistry to monitor spontaneous adsorption and redox behavior as a mediator and examine its stability, while atomic force microscopy was utilized to image film nanomorphology and determine layer thickness. Linear sweep, cyclic voltammetry and chronoamperometry served to determine kinetic parameters to suggest the plausible electrocatalytic mechanism and observed electrocatalytic stability.

Experimental section

Chemicals and solutions

The water-soluble Co(II)Tmtppa(CH_3SO_4)₄ was synthesized and purified at Dept. of Chemistry (A.B.P. Lever Group), York University, Toronto, Canada, according to Ref. [28] and used as prepared. The $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, KCl (all p. a. Purity, Merck), NaOH, 85% w/w H_3PO_4 (all p. a. Purity, Lachema) were used as received without further purification. The phosphate solution (0.1 mol dm^{-3}) with KCl (0.1 mol dm^{-3}) was used as a supporting electrolyte. Phosphoric acid (0.1 mol dm^{-3}) and sodium hydroxide (0.1 mol dm^{-3}) were used for pH adjustments. The Co(II)Tmtppa(CH_3SO_4)₄ stock solution ($c = 1 \times 10^{-4}$ mol dm^{-3}) was prepared in 0.1 mol dm^{-3} phosphate buffer of pH 4.3 and stored at 5 °C in dark. All solutions were prepared using deionized water (DIW) from Milli-Q system Gradient Millipore.

Electrode preparation

Lamination of HOPG substrate

For the electrocatalytic measurements the individual sheet of basal plane highly ordered pyrolytic graphite (HOPG, 12 × 12 × 2 mm, ZYB Grade, Structure Probe Inc., USA) was peeled-off from the HOPG plate by adhesive tape (Scotch, USA) and sealed in lamination foil (thickness 80 μm , Fellowes, USA) with circular opening on one side delimiting the HOPG area (12.57 mm^2) exposed to electrolyte solution, as described in our previous paper [32].

Modification of HOPG substrate

The porphyrazine modified electrodes, (HOPG/Co(II)Tmtppa), were prepared by 60 min adsorption on basal plane HOPG,

performed in 30 μl of 0.1 mmol dm^{-3} Co(II)Tmtppa aqueous solution, unless stated otherwise. After deposition, the excess solution was removed; substrates were rinsed with deionized water, dried, and stored. The whole procedure was carried out in the air at room temperature. For data statistics, two samples were prepared for each pH measurement.

Instrumentation

The VIS spectra were measured by fibre optic spectrometer SD 1000 (Ocean Optics, New Zealand) with optical fibre (Ocean Optics, USA) and the halogen lamp Fiber-Lite PL-800 (Dolan-Jenner, USA) in the spectroelectrochemical cell developed in our laboratory [33]. Fourier transform infrared spectra (FTIR) were measured by Specular Reflection Spectroscopy on Nicolet 6700 FT-IR spectrometer (Thermo Scientific, USA), where 64 scans were collected in spectral region 4000–650 cm^{-1} at a spectral resolution 4 cm^{-1} .

The nanomorphology of Co(I)Tmtppa film was characterized ex-situ, under ambient conditions, by atomic force microscopy (AFM) Multimode Nanoscope IIIa (Veeco, USA) in tapping mode (silicon tip OTESPA, 42 Nm^{-1} , 300 kHz, Bruker, USA). The AFM topography, the thickness of the deposited film, and surface roughness parameters - Root Mean Square (RMS) and Image Surface Area Difference (ISAD) were processed by commercial Nanoscope III Software version 5.12r5 (Bruker, USA). For data statistics, two different randomly selected locations in the surface area ($2 \times 2 \mu\text{m}$) were analyzed for each sample.

The cyclic voltammetry was performed using the potentiostat/galvanostat Wenking POS 2 (Bank Elektronik, Germany) controlled by CPC-DA software (Bank Elektronik, Germany), the linear sweep voltammetry and the chronoamperometric measurements were carried out with PAR 273A (Princeton Applied Research Inc.) computer-controlled potentiostat and PowerSuite 2.58 software. All electrochemical measurements were performed in a three-electrode arrangement using electrochemical cell developed in our laboratory [33]. The saturated calomel electrode (SCE), platinum wire, HOPG and HOPG/Co(I)Tmtppa served as a reference, counter and working electrodes, respectively. Aqueous 0.1 mol dm^{-3} phosphate solution with 0.1 mol dm^{-3} KCl served as an electrolyte, with pH adjusted as required, was deoxygenated by argon 6.0 (99.9999% purity, Messer, Germany) for 15 min prior to the experiments; then argon passed above the solution during all experiments. The pH was measured by pH meter (Jenway 3510) with a combined glass electrode.

All potentials, measured against SCE reference electrode related to the electrocatalytic experiments at different pH, were converted to the potentials versus a reversible hydrogen electrode (RHE).

Results and discussion

Characterization of the adsorbed porphyrine film

The mechanism of Co(II)Tmtppa complex deposition on HOPG and its chemical state was subject of our previous paper [32]. XPS analysis, in-situ EPR with spectral simulations and

quantum chemical calculations, confirmed former expectations [26] of the redox state of HOPG-deposited complex with parallel macrocycle orientation with respect to the basal plane (graphene) of HOPG. Our papers [32,33] brought also VIS (backscattering) spectroscopy of the HOPG/Co(I)Tmtppa-coated electrode in conjunction with cyclic voltammetry to identify unambiguously the presence of above complex on freshly stripped basal plane HOPG (i.e. graphene plane) surface.

Spectroscopic measurement

The spectroscopic measurement in the backscattering mode was used for monitoring spontaneous (at OCP) adsorption of Co(II)Tmtppa and the stability of the deposited layer. Fig. 1 shows time-resolved in-situ VIS spectral changes in the aqueous solution of 0.05 mmol dm^{-3} Co(II)Tmtppa in 0.1 mol dm^{-3} phosphate solution (pH 4.3) indicating the spontaneous reduction of central metal Co(II)/Co(I) on HOPG substrate [32]. In the beginning, the typical spectrum of the pyridinoporphyrine solution with Q-band at 658 nm and shoulder at 592 nm is shown (Fig. 1, black curve 1) [33]. After 60 min of spontaneous reduction, simple decrease (no shift) of the Q-band intensity (Fig. 1, red curve 2) is observed due to depletion of Co(II)Tmtppa concentration from the vicinity of HOPG surface. At the same time, new band emerging at 479 nm indicates the formation of solid Co(I)Tmtppa film on HOPG surface.

After deposition, the modified electrode was washed by DIW and transferred to a pure solution of 0.1 mol dm^{-3} phosphate (pH 4.3) (Fig. 1, curve 3, 4). Here, the intensity of the Q-band disappears due to the absence of Co(II)Tmtppa in the solution, while the intensity of Co(I)Tmtppa peak at 479 nm was used for examining the film stability at OCP. The peak

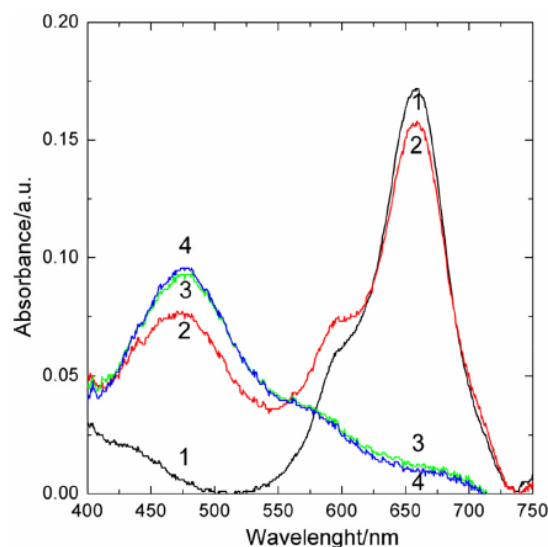


Fig. 1 – Vis absorption backscattering spectra before (1) and after (2) 60 min adsorption deposition process from 0.05 mmol dm^{-3} Co(II)Tmtppa in 0.1 mol dm^{-3} phosphate solution (pH 4.3). The stability of HOPG/Co(I)Tmtppa film at the beginning (3) and after 1 h (4) in 0.1 mol dm^{-3} phosphate aqueous solution (pH 4.3).

intensity at 479 nm monitored during 1 h period (Fig. 1, curve 4) indicates irreversible deposition of insoluble Co(II)Tmtppa film, which remains stable under above-mentioned conditions.

The presence of adsorbed complex on HOPG also confirmed FTIR measurement of the deposited film as shown in Fig. S1.

Atomic force microscopic measurement

The surface nanomorphology of bare HOPG and the HOPG/Co(II)Tmtppa is compared in Fig. 2. The basal plane of HOPG substrate (Fig. 2A) provides an atomically flat surface, where the atomic steps are resolved. The pyridinoporphyrazine film, formed on HOPG was penetrated by nanopinholes covering about 12% of the surface (Fig. 2B). Nanopinholes represent imprints of ambient gas nanobubbles residing on HOPG surface, with their positions decorated by adsorbed pyridinoporphyrazine mediator. The nanobubble domains appear spontaneously at hydrophobic surfaces, such as HOPG, due to incomplete wetting after immersion into aqueous media, even without applied potential [34]. Nanopinholes, which depth is almost equal, allow, similar to nanoshaving, determining the thickness of deposited Co(II)Tmtppa film to about 2.22 ± 0.17 nm (≈ 7 monolayers) in selected surface areas (two locations 2×2 μm , randomly selected). The surface roughness was expressed by common roughness parameters chosen by their differences in descriptive meaning. While Root Mean Square parameter (RMS) emphasizes fluctuation amplitude, the Image Surface area Difference parameter (ISAD) characterizes the surface from the point of area difference. Thus RMS roughness parameter describes the average of height deviations taken from the mean data plane and ISAD parameter represents the difference between the image's three-dimensional surface area and its two-dimensional footprint area. The typical values of RMS in area 2×2 μm were 0.33 ± 0.10 nm for HOPG and 1.08 ± 0.013 nm for HOPG/Co(II)Tmtppa and the ISAD was $0.014 \pm 0.003\%$ for HOPG and $0.56 \pm 0.39\%$ for HOPG/Co(II)Tmtppa.

Cyclic voltammetric measurement

The electrochemical characterization of the modified electrodes HOPG/Co(II)Tmtppa (Fig. 3, red curves) was performed by cyclic voltammetry in aqueous 0.1 mol dm^{-3} phosphate solution in a potential range from -0.75 to -0.05 V at pH 2.1

(Fig. 3A), from -0.9 to -0.05 V at pH 4.3 (Fig. 3B), and -1.3 to -0.05 V at pH 11 (Fig. 3C) versus SCE, with the scan rate 0.1 V^{-1} . The voltammetric curves of bare HOPG electrodes within the same potential and pH range are shown in Fig. 3 (black curves). The peaks labelled I, II and III can be assigned to redox processes located on the pyridinoporphyrazine ring. Peaks II and III overlap at low pH (Fig. 3A and B) split into two separate peaks with increasing pH (Fig. 3C). The broad and relatively weak peak III represents the one-electron process while the relatively narrow and sharp peak II is assigned to two-electron process as well as the peak I. Detail characterization of the adsorbed porphyrazine film is discussed in previous publications [26,32].

Electrocatalytic activity of adsorbed porphyrazine film to hydrogen evolution reaction

Linear sweep voltammetry and Tafel analysis

Characterization of electrocatalytic activity of modified HOPG/Co(II)Tmtppa electrode to HER was performed by linear sweep voltammetry (LSV) in a potential range from -0.9 to 0 V versus RHE, at scan rate 5 mVs^{-1} in 0.1 mol dm^{-3} phosphate solution with 0.1 mol dm^{-3} KCl, pH 2.1–11. Fig. 4 shows voltammetric curves (Fig. 4A, B) and corresponding Tafel plots (Fig. 4C, D) at potentials from -0.6 to -0.55 V for the bare HOPG (black curves) and modified HOPG/Co(II)Tmtppa electrodes (red curves) at pH 2.1 and 11, respectively. The voltammetric curves and corresponding Tafel plots obtained at pH 3–pH 10 are shown in Fig. S2.

The catalytic activity of HOPG/Co(II)Tmtppa electrode for hydrogen evolution reaction manifested by lowered overpotential and enhanced current density (compared to bare HOPG) at different solution pH is shown in (Fig. 4, Fig. S2). The influence of pH is summarized in Fig. 5, where differences of electrode potentials (ΔE) at current density $25 \mu\text{Acm}^{-2}$ (Fig. 5A) and ratios of current densities ($j_{\text{HOPG/Co(II)Tmtppa}}/j_{\text{HOPG}}$) at potential -0.9 V vs. RHE (Fig. 5B) were obtained from LSV curves (Fig. 4, Fig. S2). The catalytic activity decayed steeply from pH 2.1 with sharp minimum at pH 4, while the maximum was reached at pH 11, where HOPG/Co(II)Tmtppa electrode showed up to 300 mV decrease of overpotential and almost 60-fold increase of $j_{\text{HOPG/Co(II)Tmtppa}}/j_{\text{HOPG}}$ ratio compared to bare surface.

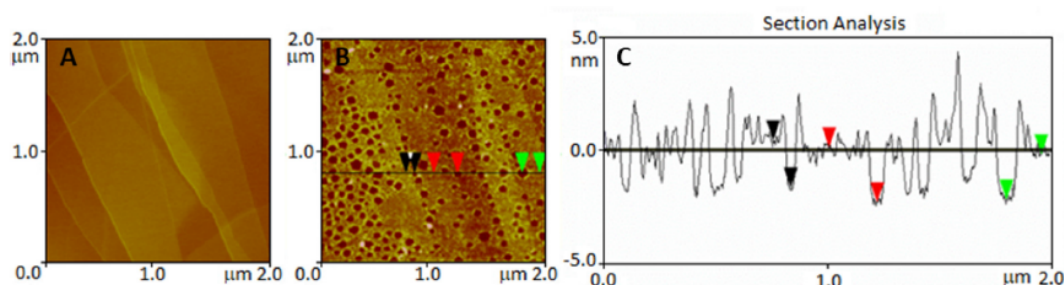


Fig. 2 – The AFM images (tapping, height) of surface nanomorphology of (A) basal plane HOPG, (B) modified HOPG/Co(II)Tmtppa electrode and corresponding (C) profile line section analysis of modified HOPG/Co(II)Tmtppa surface. Layer thickness: 2.13 nm (black mark), 2.47 nm (red mark), and 2.03 nm (green mark). (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the Web version of this article.)

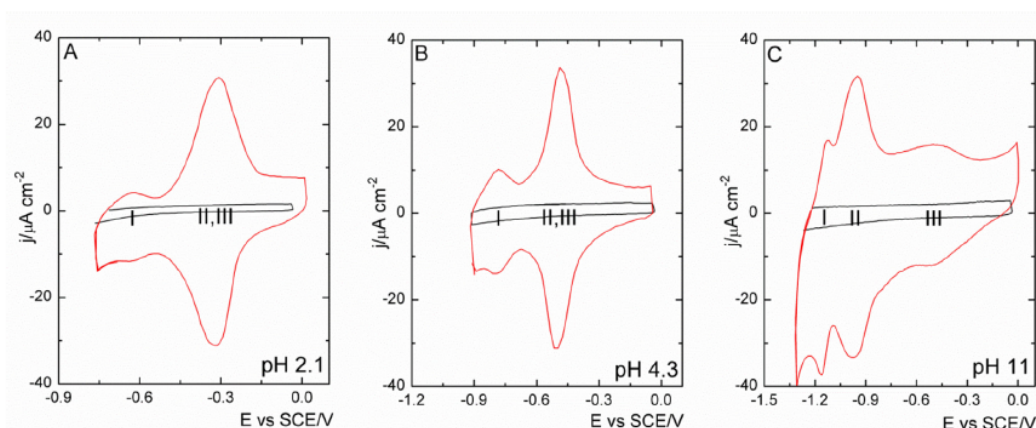


Fig. 3 – The cyclic voltammograms of the bare HOPG electrodes (black curves) and HOPG/Co(I)Tmtppa electrodes (red curves) at pH 2.1 (A), pH 4.3 (B) and 11 (C) recorded at scan rate 0.1 Vs⁻¹. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the Web version of this article.)

The kinetic parameters such as Tafel slopes, exchange current densities, and charge transfer coefficients obtained from Tafel plots (Fig. 4, Fig. S2) by fitting voltammetric curves of modified electrodes at pH 2.1–11 by linear regression [35,36] are summarized in Fig. 6. These results show that the hydrogen evolution reaction on HOPG/Co(I)Tmtppa electrode yields the exchange current density in alkaline solution two to four orders of magnitude higher than in acidic one. The larger exchange current density indicates higher electron transfer rate with favorable HER kinetics and thus improvement of the electrocatalytic activity for hydrogen evolution in alkaline electrolytes. The significant change of Tafel slopes at low and

high pH indicates also a different hydrogen evolution reaction mechanism. The values of the Tafel slopes suggest that hydrogen evolution occurs via the Volmer-Heyrovsky mechanism where hydrogen can interact with Co(I)Tmtppa adsorbed on the electrode and in subsequent step reacts with a proton from the electrolyte to form a hydrogen molecule. The slow interaction of hydrogen with Co(I)Tmtppa represents the rate-limiting step. However, in acidic electrolytes with lower values of Tafel slopes, the electrochemical desorption of hydrogen influences the reaction kinetics more than in alkaline solution with higher Tafel slopes, which is also confirmed by the value of charge transfer coefficient close to 0.5.

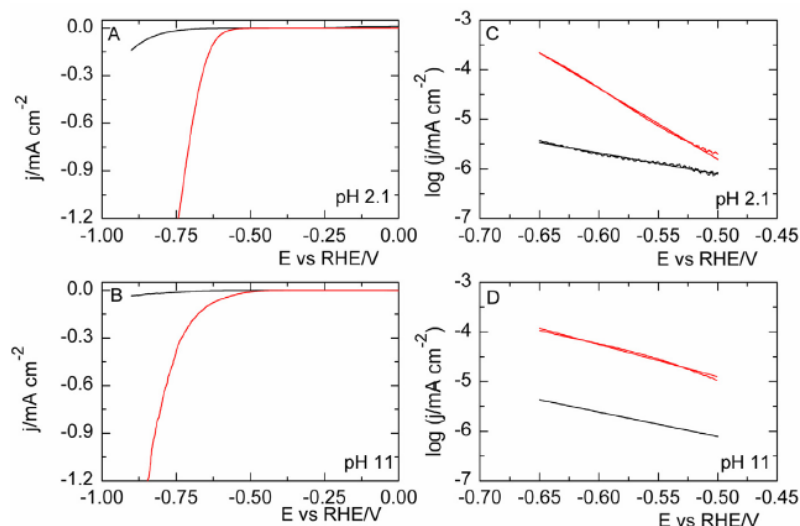


Fig. 4 – Linear sweep voltammograms (A, B) and Tafel plots (C, D) for the hydrogen evolution reaction for the bare HOPG (black curves) and modified HOPG/Co(I)Tmtppa (red curves) electrodes recorded at the scan rate 5 mVs⁻¹ in pH 2.1 and pH 11. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the Web version of this article.)

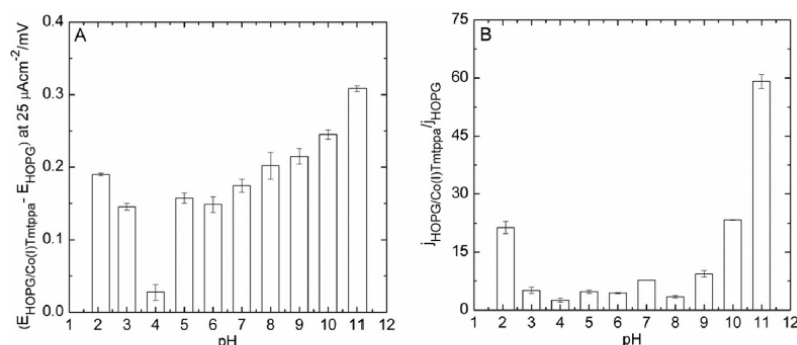


Fig. 5 – Bar graphs illustrate the effect of pH on electrocatalytic activity as (A) potential differences (ΔE) between modified (HOPG/Co(II)Tmtppa) and bare electrodes at the current density of $25 \mu\text{A cm}^{-2}$, (B) the ratio of the current densities ($j_{\text{HOPG/Co(II)Tmtppa}}/j_{\text{HOPG}}$) at the potential -0.9 V vs. RHE . Error bars correspond to the mean and the standard deviation.

Chronoamperometric and chronocoulometric studies

Chronoamperometric (Fig. 7 A, B) and corresponding chronocoulometric (Fig. 7 C, D) curves were recorded during 5 s period upon applied potential step $E_i = 0.0 \text{ V}$, $E_f = -0.8 \text{ V vs. RHE}$, in 0.1 mol dm^{-3} phosphate solution with 0.1 mol dm^{-3} KCl, at pH 2.1 and 11 at bare HOPG (black curves) and HOPG/Co(II)Tmtppa (red curves) electrodes. Chronoamperometric and corresponding chronocoulometric curves obtained at pH 3–10 are shown in Fig. S3. As shown in Fig. 7, enhanced current and charge densities were recorded at the modified electrode, indicating its significant electrocatalytic activity to HER.

For better visualization, the charge density ratios between the modified HOPG/Co(II)Tmtppa and bare HOPG electrode ($q_{\text{HOPG/Co(II)Tmtppa}}/q_{\text{HOPG}}$) obtained from chronocoulometric curves (Fig. 7, Fig. S3) at time 5 s and at pH 2.1–11, are summarized in Fig. 8A. The charge density ratios show random fluctuations in the acidic range, till pH 6. The mild rising of activity indicated from pH 7 is followed by its steep increase from pH 10 to 11, where electrocatalytic activity reached approximately 30-fold of the bare electrode. However, the

steady increase of catalytic activity is interrupted by its local drop at pH 9, accompanied also by the drop of hydrogen production, which explanation, as well as its significant fluctuation in the acidic region, remains unclear and will be subject of further study.

It should be noted, that Akyüz et al. [18] experimented with cobalt phthalocyanine-catalysed hydrogen evolution on chemically modified graphene oxide as support and reached 15-fold increase of catalytic activity, in terms of current density, and 340 mV decrease of overvoltage, in the acidic region. Cobalt phthalocyanine derivate bonded to azido functionalized polyaniline decreased the overpotential by 200 mV, while the current density increased 30-fold [17]. Özçesmeçi et al. [16] reported on hydrogen evolution reaction catalysed by supramolecular cobalt(II)phthalocyanine reaching 10-fold increase of current density with 360 mV lower overvoltage in acid. Unlike in the case of cobalt pyridinoporphyrazine on the graphene surface, where specific reductive adsorption is utilized for mediator immobilization, the majority of published work requires chemical bonding serving to immobilize

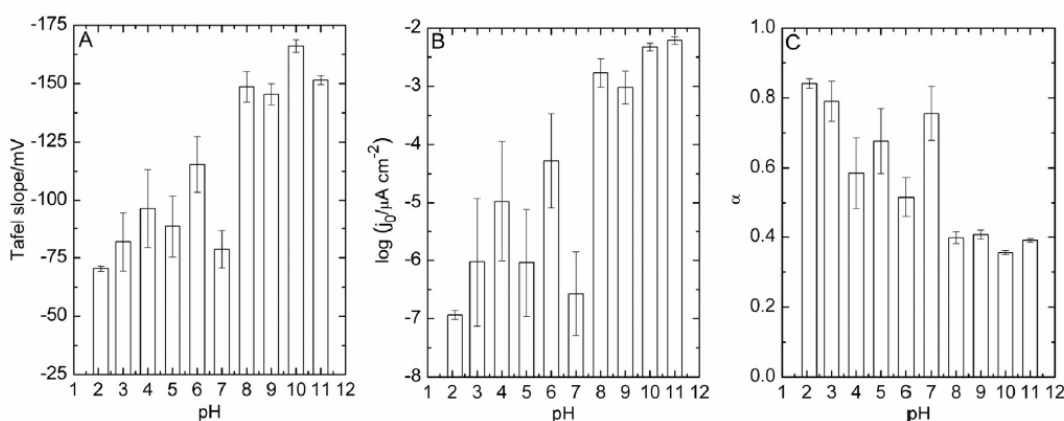


Fig. 6 – Bar graphs depicting the effect pH on Tafel slope (A), the exchange current density (B), and the charge transfer coefficient (C). Error bars correspond to the mean and the standard deviation.

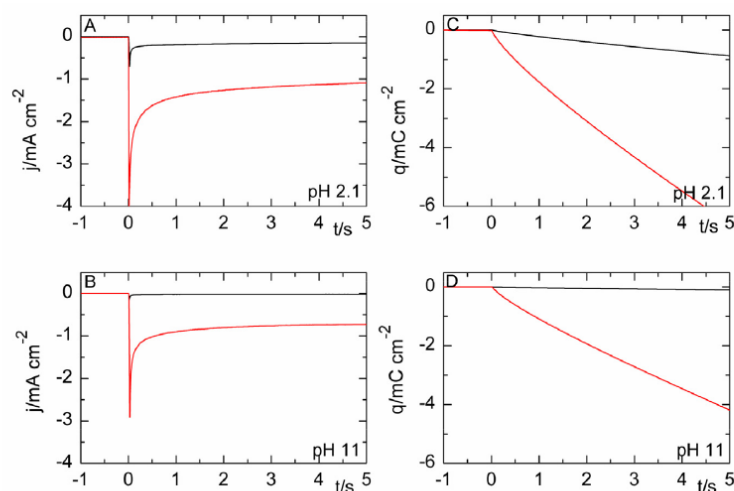


Fig. 7 – Chronoamperometric (A, B) and chronocoulometric (C, D) curves of the bare HOPG (black curves) and HOPG/Co(I)Tmtppa (red curves) electrodes recorded during 5 s at potential step $E_i = 0.0$ V, $E_f = -0.8$ V vs. RHE in pH 2.1 and pH 11. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the Web version of this article.)

phthalocyanine to the supporting surface. Also, utilization of broad pH range, allowed by stability enhancement of HOPG-deposited [Co(I)Tmtppa] form having a significant catalytic effect in alkaline media, where mostly metal and metal oxide catalysts are active [37], represents a novelty in comparison with common phthalocyanine-based catalysts with activity and stability maxima in the acidic region.

According to Faraday Law, the amount of the produced materials at the electrode, in this case hydrogen, is directly proportional to the amount of the charge passed to a circuit [38]. Fig. 8B shows the amount of hydrogen gas produced on the modified HOPG/Co(I)Tmtppa (red bars) and bare HOPG electrode (black bars) at all pH values. It is obvious that the highest hydrogen gas production is reached at pH 2.1, pH 3

and pH 11 on the modified HOPG/Co(I)Tmtppa as well as on bare HOPG electrode in the acidic electrolytes.

Electrocatalytic stability

The electrocatalytic stability is a significant requirement for each catalyst. The stability of adsorbed film to HER was tested during 1000 cyclic voltammetry sweeps within a potential range from -0.05 V to -0.95 V vs. RHE at a scan rate of 0.1 V $^{-1}$ in the 0.1 mol dm $^{-3}$ phosphate solution with 0.1 mol dm $^{-3}$ KCl at both acidic (pH 2.1) and alkaline (pH 11) conditions. In acidic solution (Fig. 9A), the current density increases by about 20% and overpotential decreases by about 0.1 V at -0.1 mAcm $^{-2}$, while in alkaline solution (Fig. 9B) the onset of HER potentials did not almost change (just 20 mV increase at 0.1 mAcm $^{-2}$)

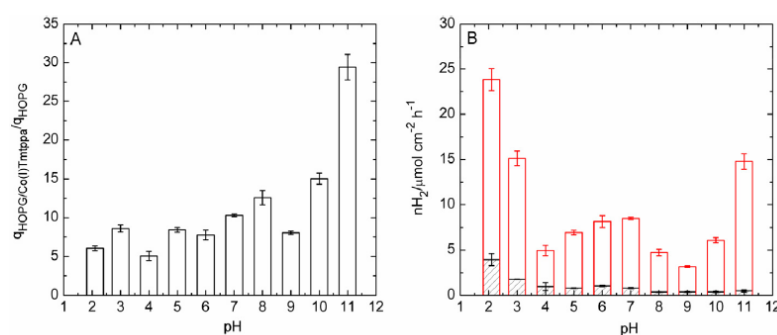


Fig. 8 – HER activities expressed as (A) the ratio of the charge densities ($q_{\text{HOPG/Co(I)Tmtppa}}/q_{\text{HOPG}}$), (B) the amount of hydrogen produced per hour at HOPG/Co(I)Tmtppa (red) and bare HOPG (black) electrodes. Error bars correspond to the mean and the standard deviation. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the Web version of this article.)

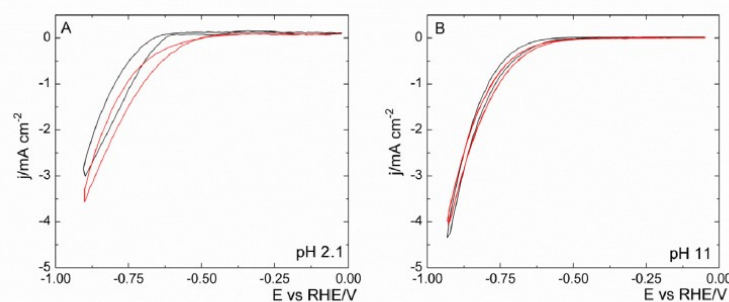


Fig. 9 – The electrocatalytic activity of the adsorbed Co(I)Tmtppa film to hydrogen production at pH 2.1 (A) and pH 11 (B) at scan rate 0.1 Vs^{-1} before (black) and after (red) 1000 cycles. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the Web version of this article.)

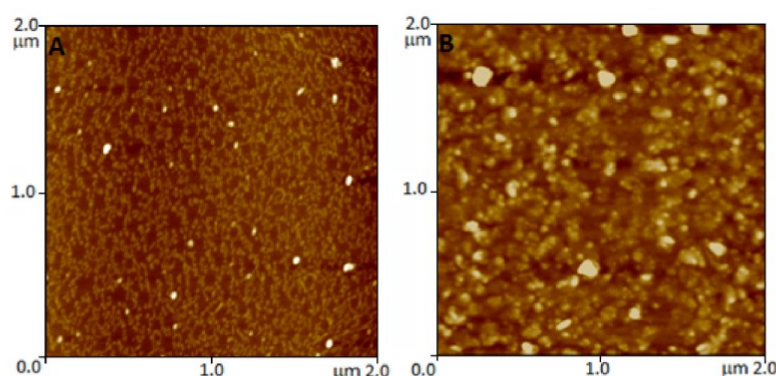


Fig. 10 – The AFM images (tapping, height) of surface nanomorphology of Co(I)Tmtppa film after 1000 voltammetric cycles at pH 2.1 (A) and pH 11 (B). In both solutions the re-distribution of porphyrizine takes place.

and only 8% deviation was observed on the current density. These results indicate relatively good electrocatalytic stability of catalyst for HER in alkaline solution compared to acidic electrolytes.

Voltammetric cycling of the HOPG/Co(I)Tmtppa electrodes within a potential range from -0.05 V to -0.95 V vs. RHE at a scan rate of 0.1 V^{-1} in the 0.1 mol dm^{-3} phosphate solution with 0.1 mol dm^{-3} KCl at both acidic (pH 2.1) and alkaline (pH 11) conditions repeated 1000 times causes in both cases rearrangement of deposited porphyrizine film, as illustrated in Fig. 10 A, B.

The difference between nanomorphology of as-deposited Co(I)Tmtppa film showing hollow rounded areas formed by ambient gas nanobubbles (Fig. 2) and nanomorphology after 1000 voltammetric cycles (Fig. 10) indicates re-distribution of CoTmtppa on the electrode surface. It can be explained by repetitive local dissolution, re-deposition and re-aggregation leading to homogenization of surface coverage. Apparently, it helps to equalize surface concentration and coverage by filling vacancies caused by gaseous nanodomains. While $[\text{Co(II)Tmtppa(2-)}]^{4+}$ in aqueous solution reportedly decomposes in base [39], its surface chemistry is largely resistant to base [26]

leaving surface electrochemistry unchanged even at pH 12. Film decomposition occurs, however, at potentials positive of Co(III) ($E > 1.2 \text{ V/SCE}$) in very strong acids. High stability of Co(I)Tmtppa in alkaline solutions and lower tendency to aggregate in the acidic environment cause its slow decay and thinning of deposited film at pH 2.1. Above described film behavior is reflected by changes of film nanomorphology, indicated well by RMS and ISAD parameters. After 1000 voltammetric cycles in acidic media the RMS and ISAD parameters decreased to $0.62 \pm 0.12 \text{ nm}$ and to $0.31 \pm 0.05\%$ at pH 2.1, respectively, while at pH 11 both parameters increased to $7.05 \pm 0.14 \text{ nm}$ and $10.29 \pm 0.12\%$, respectively.

Conclusions

In summary, the metallopyridinoporphyrizine complex deposited by spontaneous adsorption on the basal plane of highly oriented pyrolytic graphite was examined for its electrocatalytic activity in hydrogen evolution reaction (HER) over the wide pH range. The Tafel analysis indicated that the hydrogen evolution reaction at the HOPG/Co(I)Tmtppa

electrode was controlled by the Volmer-Heyrovsky mechanism with the hydrogen adsorption rate-determining step at all pH, while the electrochemical desorption of hydrogen influenced the reaction kinetics at low pH. The catalytic effect of ~2 nm thick metallopyridinoporphyrazine film on the HOPG electrode manifested itself as a significant decrease of hydrogen evolution overpotential and enhancement of its current density in the whole examined pH range, compared to the bare electrode. It was found, that electrocatalytic activity of HOPG/Co(I)Tmtppa electrode increased with increasing pH, with the maximum activity reaching 60-fold at pH 11 and overpotential decreased by as much as 300 mV, compared to the bare HOPG electrode. The voltammetric and chronoamperometric measurements displayed good experimental repeatability and electrocatalytic stability over 1000 cycles, with the current density deviation less than 8% and overpotential change as little as about 20 mV at -0.1 mAcm^{-2} . Despite very low catalyst consumption, utilizing ultrathin layers, the catalyst was featuring relatively high catalytic effect apparently due to high electron and charge transfer efficiency. Together with relatively low cost of catalyst, not containing precious and platinum metals, easy deposition from its aqueous solution forming an insoluble film, good stability and catalytic activity make the HOPG/Co(I)Tmtppa electrode a promising startup system for commercially feasible application in electrochemical hydrogen production.

Acknowledgements

This work was financially supported by grant projects SVV260440 of Charles University, Czech Republic. The authors are grateful to Monika Remzová for FTIR measurement and Martin Ferus for interpretation of FTIR spectra.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.03.177>.

REFERENCES

- [1] Sorgulu F, Dincer I. A renewable source based hydrogen energy system for residential applications. *Int J Hydrogen Energy* 2018;43:5842–51. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.10.101>.
- [2] Dincer I, Acar C. Smart energy solutions with hydrogen options. *Int J Hydrogen Energy* 2018;43:8579–99. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.03.120>.
- [3] Zhou H, Yu F, Liu Y, Sun J, Zhu Z, He R, et al. Outstanding hydrogen evolution reaction catalyzed by porous nickel diselenide electrocatalysts. *Energy Environ Sci* 2017;10:1487–92. <https://doi.org/10.1039/C7EE00802C>.
- [4] Bose R, Seo M, Jung CY, Yi SC. Comparative investigation of the molybdenum sulphide doped with cobalt and selenium towards hydrogen evolution reaction. *Electrochim Acta* 2018;271:211–9. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.03.151>.
- [5] Chen Z, Xu B, Yang X, Zhang H, Li C. Bimetallic metal-organic framework derived electrocatalyst for efficient overall water splitting. *Int J Hydrogen Energy* 2019;44:5983–9. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.01.082>.
- [6] Fang S, Chou T, Samireddi S, Chen K-H, Chen L-C, Chen W. Enhanced hydrogen evolution reaction on hybrids of cobalt phosphide and molybdenum phosphide. *R Soc Open Sci* 2017;4:161016. <https://doi.org/10.1098/rsos.161016>.
- [7] Devadas B, Imae T. Hydrogen evolution reaction efficiency by low loading of platinum nanoparticles protected by dendrimers on carbon materials. *Electrochem Commun* 2016;72:135–9. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2016.09.022>.
- [8] Ying J, Jiang G, Cano ZP, Han L, Yang X-Y, Chen Z. Nitrogen-doped hollow porous carbon polyhedrons embedded with highly dispersed Pt nanoparticles as a highly efficient and stable hydrogen evolution electrocatalyst. *Nano Energy* 2017;40:88–94. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2017.07.032>.
- [9] Zheng J, Sheng W, Zhuang Z, Xu B, Yan Y. Universal dependence of hydrogen oxidation and evolution reaction activity of platinum-group metals on pH and hydrogen binding energy. *Sci Adv* 2016;2:1–8. <https://doi.org/10.1126/sciadv.1501602>.
- [10] Şen B, Aygün A, Şavk A, Akocak S, Şen F. Bimetallic palladium–iridium alloy nanoparticles as highly efficient and stable catalyst for the hydrogen evolution reaction. *Int J Hydrogen Energy* 2018;43:20183–91. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.07.081>.
- [11] Zou X, Zhang Y. Noble metal-free hydrogen evolution catalysts for water splitting. *Chem Soc Rev* 2015;44:5148–80. <https://doi.org/10.1039/C4CS00448E>.
- [12] Eftekhari A. Electrocatalysts for hydrogen evolution reaction. *Int J Hydrogen Energy* 2017;42:11053–77. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.02.125>.
- [13] Chen PW, Li K, Yu YX, Zhang W De. Cobalt-doped graphitic carbon nitride photocatalysts with high activity for hydrogen evolution. *Appl Surf Sci* 2017;392:608–15. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.09.086>.
- [14] Barrera C, Zhukov I, Villagra E, Bedioui F, Pérez MA, Costamagna J, et al. Trends in reactivity of unsubstituted and substituted cobalt-phthalocyanines for the electrocatalysis of glucose oxidation. *J Electroanal Chem* 2006;589:212–8. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2006.02.009>.
- [15] de la Torre G, Claessens CG, Torres T. Phthalocyanines: old dyes, new materials. Putting color in nanotechnology. *Chem Commun* 2007:2000–15. <https://doi.org/10.1039/B614234F>.
- [16] Özçesmeci İ, Demir A, Akyüz D, Koca A, Gül A. Electrocatalytic hydrogen evolution reaction with a supramolecular cobalt(II)phthalocyanine carrying four cobaloxime moieties. *Inorg Chim Acta* 2017;466:591–8. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2017.07.024>.
- [17] Akyüz D, Dinçer H, Özkaya AR, Koca A. Electrocatalytic hydrogen evolution reaction with metallophthalocyanines modified with click electrochemistry. *Int J Hydrogen Energy* 2015;40:12973–84. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.07.123>.
- [18] Akyüz D, Keskin B, Şahintürk U, Koca A. Electrocatalytic hydrogen evolution reaction on reduced graphene oxide electrode decorated with cobaltphthalocyanine. *Appl Catal B Environ* 2016;188:217–26. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.02.003>.
- [19] Koca A, Özçesmeci M, Hamuryudan E. Substituents effects to the electrochemical, and in situ spectroelectrochemical behavior of metallophthalocyanines: electrocatalytic application for hydrogen evolution reaction. *Electroanalysis* 2010;22:1623–33. <https://doi.org/10.1002/elan.200900545>.
- [20] Osmanbaş ÖA, Koca A, Özçesmeci I, Okur AI, Gül A. Voltammetric, spectroelectrochemical, and electrocatalytic properties of thiol-derivatized phthalocyanines. *Electrochim*

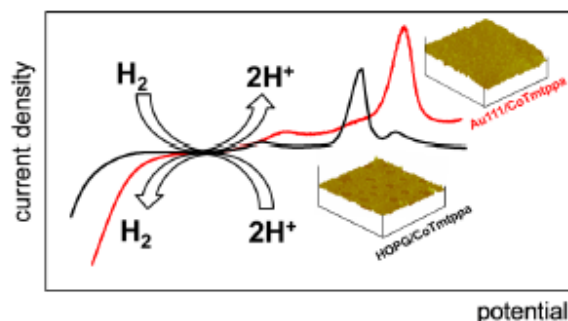
- Acta 2008;53:4969–80. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.02.021>.
- [21] Koca A, Kalkan A, Bayır ZA. Electrocatalytic oxygen reduction and hydrogen evolution reactions on phthalocyanine modified electrodes: electrochemical, in situ spectroelectrochemical, and in situ electrocolorimetric monitoring. *Electrochim Acta* 2011;56:5513–25. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.03.068>.
- [22] Osmanbaş ÖA, Koca A, Kandaz M, Karaca F. Electrocatalytic activity of phthalocyanines bearing thiophenes for hydrogen production from water. *Int J Hydrogen Energy* 2008;33:3281–8. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.04.018>.
- [23] Abbaspour A, Mirahmadi E. Electrocatalytic hydrogen evolution reaction on microwave assisted sol–gel-derived carbon ceramic electrodes modified with metalophthalocyanines. *J Electroanal Chem* 2011;652:32–6. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2010.12.008>.
- [24] Muthukumar P, Kim H-S, Ku K-S, Park JH, Son Y-A. Synthesis, characterization and aggregation and fluorescence properties of novel highly soluble zinc phthalocyanines bearing tetrakis-4-(3-(piperidin-1-yl)phenoxy) with tetra and dodecachloro substituents. *Fibers Polym* 2016;17:553–9. <https://doi.org/10.1007/s12221-016-5812-5>.
- [25] Biyiklioglu Z, Alp H. Synthesis, characterization, electropolymerization and aggregation properties of axially diethyl-dimethylaminophenoxypropanoxy substituted silicon phthalocyanines and their water soluble derivatives. *Dyes Pigments* 2016;132:213–22. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2016.05.004>.
- [26] Chen J, Zhang J, Tse Y-H, Janda P, Christendat D, Lever ABP. Surface electrochemistry of N,N',N'',N'''-tetramethyl-tetra-3,4-pyridinoporphyrazinocobalt(II). *J Porphyr Phthalocyanines* 2006;10:1238–48. <https://doi.org/10.1142/S1088424606000600>.
- [27] Sakamoto K, Kato T, Ohno-Okumura E, Watanabe M, Cook MJ. Synthesis of novel cationic amphiphilic phthalocyanine derivatives for next generation photosensitizer using photodynamic therapy of cancer. *Dyes Pigments* 2005;64:63–71. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2004.04.004>.
- [28] Tse YH, Janda P, Lever ABP. Electrode with electrochemically deposited N,N',N'',N'''-tetramethyltetra-3,4-pyridinoporphyrazinocobalt(II) for detection of sulfide ion. *Anal Chem* 1994;66:384–90. <https://doi.org/10.1021/ac00075a012>.
- [29] Janda P, Weber J, Dunsch L, Lever ABP. Detection of ascorbic acid using a carbon fiber microelectrode coated with cobalt tetramethylpyridoporphyrazine. *Anal Chem* 1996;68:960–5. <https://doi.org/10.1021/ac950323r>.
- [30] Seotsanyana-Mokhosi I, Kuznetsova N, Nyokong T. Photochemical studies of tetra-2,3-pyridinoporphyrazines. *J Photochem Photobiol A Chem* 2001;140:215–22. [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(01\)00427-0](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(01)00427-0).
- [31] Thamae M, Nyokong T. Cobalt(II) porphyrazine catalysed reduction of nitrite. *J Electroanal Chem* 1999;470:126–35. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(99\)00224-7](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(99)00224-7).
- [32] Tarábek J, Klusácková M, Janda P, Tarábková H, Rulíšek L, Plšek J. Spontaneous adsorption of a Co-phthalocyanine ionic derivative on HOPG. An in situ EPR study. *J Phys Chem C* 2014;118:4198–206. <https://doi.org/10.1021/jp410851k>.
- [33] Mansfeldová V, Klusácková M, Tarábková H, Janda P, Nesměrák K. Versatile cell for in-situ spectroelectrochemical and ex-situ nanomorphological characterization of both water soluble and insoluble phthalocyanine compounds. *Monatshefte Für Chemie – Chem Mon* 2016;147:1393–400. <https://doi.org/10.1007/s00706-016-1743-5>.
- [34] Janda P, Frank O, Bastl Z, Klementová M, Tarábková H, Kavan L. Nanobubble-assisted formation of carbon nanostructures on basal plane highly ordered pyrolytic 21 graphite exposed to aqueous media. *Nanotechnology* 2010;21. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/21/9/095707>.
- [35] Shinagawa T, Garcia-Esparza AT, Takanabe K. Insight on Tafel slopes from a microkinetic analysis of aqueous electrocatalysis for energy conversion. *Sci Rep* 2015;5:13801. <https://doi.org/10.1038/srep13801>.
- [36] Morales-Guio CG, Stern L-A, Hu X. Nanostructured hydrotreating catalysts for electrochemical hydrogen evolution. *Chem Soc Rev* 2014;43:6555. <https://doi.org/10.1039/C3CS60468C>.
- [37] Alia SM, Pivovar BS. Evaluating hydrogen evolution and oxidation in alkaline media to establish baselines. *J Electrochem Soc* 2018;165:F441–55. <https://doi.org/10.1149/2.0361807jes>.
- [38] Zeng K, Zhang D. Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications. *Prog Energy Combust Sci* 2010;36:307–26. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2009.11.002>.
- [39] Smith TD, Livorness J, Taylor H, Pilbrow JR, Sinclair GR. Physico-chemical study of copper(II) and cobalt(II) chelates of tetra-2,3-pyridinoporphyrazine. *J Chem Soc, Dalton Trans* 1983:1391. <https://doi.org/10.1039/dt9830001391>.

Publikace IV

Cobalt pyridinoporphyrazine film as a platinum group metal-free mediator in hydrogen electrochemistry

Klusáčková M, Tarábková H, Janda P,

Monatsh Chem 2019, (přijato)
DOI: 10.1007/s00706-019-02452-0

1 *Graphical abstract*

2

3

4 **Keywords** Electrocatalysis • Hydrogen oxidation • Organometallic compounds •
5 Phthalocyanine • Potentiometric sensor

6

7

8 ✉ Monika Klusáčková

9 monika.klusackova@jh-inst.cas.cz

10 ¹ J. Heyrovský Institute of Physical Chemistry of the CAS, v. v. i., Dolejšková 3, 182
11 23 Prague 8, Czech Republic

12 ² Charles University, Faculty of Science, Department of Analytical Chemistry,
13 Hlavova 8, 128 43 Prague 2, Czech Republic

14

15

1 Introduction

2 Progressively rising interest in the hydrogen as an efficient, clean, and renewable source
3 of energy turns attention to the search for catalysts which can accomplish its utilization
4 both in electrolyzers and in fuel cells allowing to replace traditional carbon-based fossil
5 sources [1]. In this context, the hydrogen economy utilizing hydrogen as a versatile
6 energy carrier allowing to perform sustainable closed-loop path by gas-to-energy (e.g.
7 fuel cells) and energy-to-gas (e.g. electrolysis) conversion require environment-friendly
8 low-cost catalyst, which won't exploit precious and platinum group metal resources [2].
9 Thus, the understanding of hydrogen evolution (HER) and hydrogen oxidation (HOR)
10 reactions is of fundamental importance to maximize catalyst activity and reaction
11 efficiency. As safety remains the highest priority in all aspects, fast and reliable
12 detection of hydrogen gas becomes a closely related issue [3, 4].

13 Hydrogen evolution (HER) and hydrogen oxidation (HOR) reactions have been
14 studied so far mostly on electrodes from polycrystalline platinum group metals such as
15 platinum, palladium, ruthenium, and their alloys [5-10], due to highest catalytic
16 activities in hydrogen electrochemistry. High cost and limited source move the research
17 interest towards alternative non-platinum group metal catalysts. Tuning
18 (electro)catalytic activity of the sole metal catalyst is less feasible than in
19 organometallic compounds, e.g. metallophthalocyanine, which have been intensively
20 studied for utilization in HER [11-23]. So far only a few non-platinum group catalysts
21 for HOR including e.g. aminated glassy carbon electrode [24], single-wall carbon
22 nanotubes [25] have been reported.

23 Metallotetrapyrazinoporphyrazines, aza-analogues of more known
24 metallophthalocyanines, are planar conjugated compounds with unique

1 physicochemical properties. The presence of π -electrons in the core and the well-
2 defined reversible redox chemistry make these macrocyclic compounds suitable
3 catalysts for a series of electro-oxidation/reduction processes. The high catalytic activity
4 combined with easy synthesis, low cost of raw materials, and optional thin film
5 preparation represent benefits particularly for (electro)catalytic and sensing applications
6 [26].

7 Pyridinoporphyrazinate derivatives show also relatively good stability in
8 alkaline media [27, 28] and catalytic performance at room temperature. Therefore, their
9 application as an electrocatalyst in the oxidative reaction of hydrogen-rich high-energy
10 fuels, such as borohydrides in aqueous media in low-temperature direct borohydride
11 fuel cells (DBFC) [29, 30], is well foreseeable. This renewable chemical energy
12 conversion, which does not create any carbon footprint, represents an important direct
13 link to a group of compounds serving at the same time as hydrogen storage. Further
14 molecular tuning for the better convolution of redox properties and stability would be
15 necessary.

16 Besides an interest in a search for a synthesis of new molecular catalysts and
17 progress in the development of chemical modification techniques, the effect of electrode
18 substrate on the electrocatalytic behaviour has attracted substantially less attention.
19 However, physico-chemical properties of supporting electrode surface may affect the
20 course of mediated reaction via interactions between mediator and electrode causing
21 e.g. differences in binding sites and bond strength [31].

22 In this work, we present cobalt pyridinoporphyrazine as a prospective catalyst
23 for the hydrogen electrochemical oxidation, but it can mediate also parameters of HER.
24 We discuss the influence of different substrates - highly oriented pyrolytic graphite

(HOPG) and Au(111) - on differences in catalytic properties of cobalt pyridinoporphyrazine film. Application of cobalt pyridinoporphyrazine electrode for potentiometric detection of hydrogen is considered.

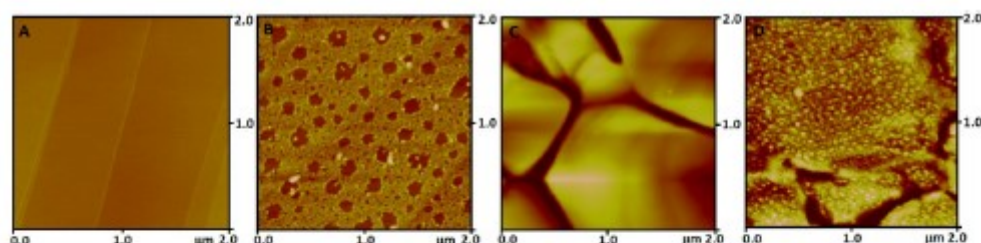
Results and Discussion

Surface morphology of cobalt pyridinoporphyrazine film deposited on different substrates

The surface nanomorphology of the bare substrates (basal plane HOPG, Au(111)) and substrates with immobilised cobalt pyridinoporphyrazine mediator (HOPG/Co(I)tmtppa, Au(111)/Co(II)Tmtppa) is shown in Fig. 1. The basal plane of HOPG (Fig. 1A) is formed by atomically flat terraces with individual atomic steps, while the surface of the annealed gold (Fig. 1C) provides relatively flat regions with the diverse distribution of single crystal domains Au(111). The spontaneous adsorption of the metallopyridinoporphyrazine complex from its aqueous solution on the basal plane HOPG substrate leads to the formation of a homogeneous film (Fig. 1B) with characteristic HOPG steps still resolved. As we have explained in our previous publication [32], the spontaneous (at OCP) reduction $[\text{Co(II)Tmtppa(2-)}]^{4+}/[\text{Co(I)Tmtppa(2-)}]^{3+}$ on basal plane HOPG surface is primarily initiated by the electrostatic interaction of positively charged isoindoline N-methyl sites with the electronic "pool" of HOPG substrate. Ex situ AFM images of nanomorphology of deposited metallopyridinoporphyrazine film revealed homogeneous uniform coverage penetrated by the randomly distributed nanopinholes film (Fig. 1B). The nanopinhole existence is ascribed to ambient gas nanobubbles occupying HOPG surface upon its immersion into aqueous solution due to incomplete wetting phenomenon [33]. Surface

1 nanobubbles, which shield their position against pyridinoporphyrazine deposition,
2 formed rounded hollow areas in once deposited film [34-36]. They are extremely stable
3 and cannot be removed without significant change of solution composition [34], which,
4 however, would affect the reaction kinetics. The uniform depth of nanopinholes $3.2 \pm$
5 0.2 nm represents the average thickness of the deposited film and their diameter
6 corresponds about to nanobubble radius.

7 When Au(111) is utilized as a supporting substrate, adsorption of cobalt
8 pyridinoporphyrazine takes place without spontaneous reduction of the cobalt centre
9 due to the lack of electrons on the Au surface, which can be covered by oxides [37, 38].
10 Instead, aggregation of cobalt pyridinoporphyrazine molecules takes place upon its
11 accumulation on Au surface and aggregate grains represent nucleation sites which
12 preferential growth determines the film nanomorphology (Fig. 1D). The modified
13 electrode is referred to as Au(111)/Co(II)Tmtppa.



15 **Fig. 1** Ex-situ AFM images (height, tapping mode) of the basal plane of HOPG (A), the
16 HOPG/Co(I)tmtppa electrode (B), the bare Au(111) (C) and the Au(111)/Co(II)Tmtppa
17 electrode (D) prepared by spontaneous 1 hour lasting adsorption from aqueous
18 0.1 mmol dm^{-3} Co(II)tmtppa in 0.1 mol dm^{-3} phosphate (pH 4.3) on substrate in argon
19 atmosphere

1 **Electrochemical characterization of cobalt pyridinoporphyrazine film deposited on**
2 **different substrates**

3 Figure 2 compares typical cyclic voltammograms of the bare HOPG with
4 HOPG/Co(I)Tmtppa electrode (Fig. 2A) and the bare Au(111) with
5 Au(111)/Co(II)Tmtppa electrode (Fig. 2B), in 0.1 mol dm⁻³ phosphate solution (pH
6 4.3), at scan rate 0.1 V s⁻¹ in the potential range from -0.9 to 0.5 V and -0.7 to 0.45 V,
7 respectively. Cyclic voltammetry of cobalt pyridinoporphyrazine complex adsorbed on
8 the HOPG substrate yields redox couples labelled as I, II, and III (Fig. 2A). Couples I
9 and II correspond to redox reactions on the pyridinoporphyrazine ring, couple III
10 corresponds to the reaction of metal centre Co(II)/Co(I) [27]. The redox peak I at
11 Au(111)/Co(II)Tmtppa is overridden by the current of proton reduction. Anodic peaks
12 of redox couples II, III are observed at $E_p = -0.430$ V and 0.270 V, respectively, on the
13 gold electrode, while corresponding potentials $E_p = -0.480$ V and 0.245 V, respectively,
14 were found on HOPG/Co(I)Tmtppa electrode. The anodic peak of redox couple III of
15 Au(111)/Co(II)Tmtppa electrode overlaps with oxidation of bare Au(111) surface (Fig.
16 2B, black curve) to suboxide [39, 40], which appearance on electrode surface modifies
17 electric double layer structure and consequently affects charge transfer processes [41].
18 Couple III thus does not correspond solely to the redox reaction of the metal centre of
19 pyridinoporphyrazine complex, as it is in case of HOPG/Co(I)Tmtppa electrode. In the
20 reverse scan to negative potentials, the reconstruction of the Au(111) terraces proceeds
21 by the accumulation of extra charge at the surface [42, 43] convoluted with reduction of
22 the pyridinoporphyrazine metal centre.

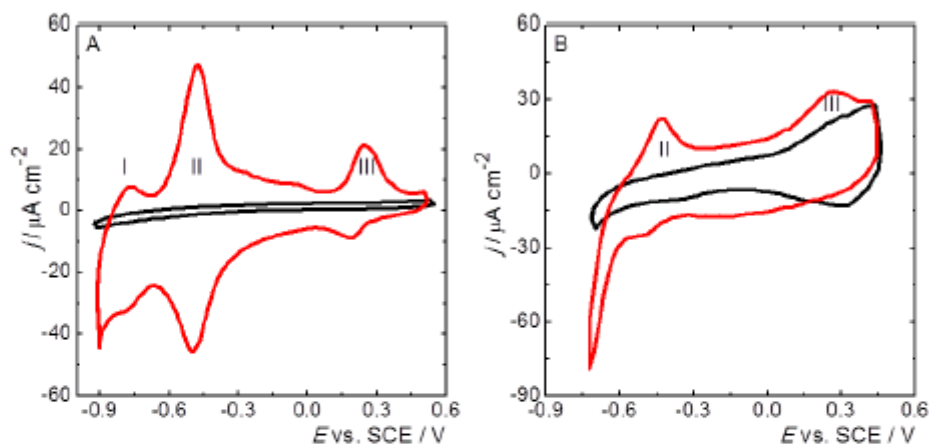
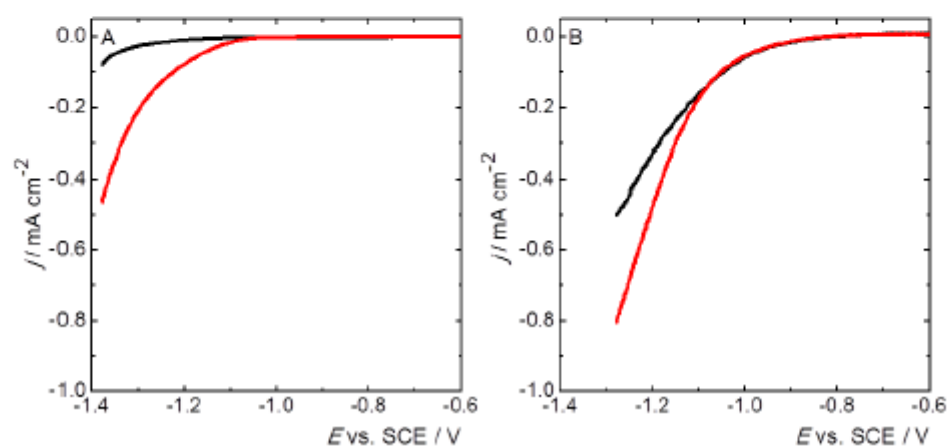


Fig. 2 The cyclic voltammograms of the bare HOPG (black curve), the modified HOPG/Co(I)Tmtppa electrode (red curve) at a potential range from -0.9 to 0.5 V versus SCE (A), the bare annealed Au(111) (black curve), the modified Au(111)/Co(I)Tmtppa electrode (red curve) at a potential range from -0.7 to 0.45 V versus SCE (B) recorded at the scan rate 0.1 V s^{-1} in 0.1 mol dm^{-3} phosphate solution with 0.1 mol dm^{-3} KCl (pH 4.3)

Electrochemical hydrogen oxidation mediated by cobalt pyridinoporphyrazine

As we have noted above, differences exist between as-deposited cobalt pyridinoporphyrazine complex on HOPG and Au(111) surfaces: In case of Au(111) substrate the oxidised Co(II)Tmtppa form prevails, while at basal plane HOPG the reduced form Co(I)Tmtppa is found due to excessive electron sharing with graphene electron pool [28], which also stabilizes (renews) the reduced Co(I)Tmtppa form at OCP conditions. Both metal centre and quasi-metallic character of reduced Co(I)Tmtppa represent site favourable for adsorption of hydrogen [44], which atomic form is generated as an intermediate of HER [45]. When both the HOPG/Co(I)Tmtppa and Au(111)/Co(II)Tmtppa electrode is held at -0.8 V vs. SCE no extensive evolution

1 of hydrogen is observed, as confirmed by the linear potential sweep experiments shown
 2 in Fig. 3A, 3B, though the onset of HER is already detected by rising currents of low
 3 magnitude at this potential (Fig. 2A, 2B). It should be noted that cobalt
 4 pyridinoporphyrazine mediator decreases HER overvoltage compared to the bare
 5 surface, which at HOPG/Co(I)Tmtppa is 190 mV while at Au(111)/Co(II)Tmtppa does
 6 not exceed 70 mV at current density $50 \mu\text{A cm}^{-2}$.



7 **Fig. 3** Linear sweep voltammograms of the bare HOPG (A) and Au(111) (B) electrodes
 8 (black curves) compared to modified HOPG/Co(I)Tmtppa (A) and
 9 Au(111)/Co(I)Tmtppa (B) electrodes (red curves). Potential sweep was recorded in the
 10 range from -0.6 to -1.38 V versus SCE (A) and -0.6 to -1.28 V versus SCE (B) recorded
 11 at scan rate 0.005 V s^{-1} in 0.1 mol dm^{-3} phosphate solution with 0.1 mol dm^{-3} KCl (pH
 12 4.3)
 13

14 Pausing the electrode potential at -0.8 V vs. SCE thus saturates hydrogen
 15 adsorption sites, far enough from the potential of excessive hydrogen evolution (Fig. 3)
 16 (which would disturb/remove cobalt pyridinoporphyrazine mediator layer) and
 17 simultaneously reduces possible traces of oxygen, which may bypass/prevent hydrogen
 18 adsorptive accumulation. On the sweep to negative potentials, the

1 Au(111)/Co(II)Tmtppa electrode undergoes also reduction of (sub)oxides and of
2 Au(111)/Co(II)Tmtppa to Au(111)/Co(I)Tmtppa.

3 On the reverse scan to positive potentials the anodic oxidation of pre-adsorbed
4 hydrogen takes place on both electrodes with hydrogen oxidation peaks well-developed:
5 (i) peak current density $I_p = 0.6 \text{ mA cm}^{-2}$ was found at peak potential $E_p = -10 \text{ mV}$ for
6 HOPG/Co(I)Tmtppa electrode (Fig. 4A, red curve) and (ii) $I_p = 0.9 \text{ mA cm}^{-2}$ at $E_p =$
7 210 mV for Au(111)/Co(II)Tmtppa (Fig. 4B, red curve) electrode. The
8 HOPG/Co(I)Tmtppa electrode shows another smaller peak with $I_p = 0.15 \text{ mA cm}^{-2}$ at E_p
9 $= 170 \text{ mV}$, which is close to oxidation peak of cobalt centre Co(I)/Co(II). Note, that the
10 bare HOPG electrode does not show any oxidation of pre-generated hydrogen (Fig. 4A,
11 black curve). These results indicate differences in the pathway of hydrogen oxidation on
12 cobalt pyridinoporphyrazine-modified Au(111) and HOPG electrode: (i) at
13 HOPG/Co(I)Tmtppa electrode the electron sharing stabilizes Co(I)Tmtppa where
14 atomic hydrogen co-formed in HER at -0.8 V is adsorbed and subsequently oxidised as
15 Co(I)-H_{ads} at 0 V during the positive potential sweep. (ii) At Au(111)/Co(II)Tmtppa
16 electrode, the Co(II)Tmtppa is reduced to Co(I)Tmtppa, while co-evolving H occupies
17 not only Co(I)Tmtppa sites, but partly diffuses into gold [45], which can serve as a
18 hydrogen reservoir for its oxidation at positive potentials. Thus, pre-generated hydrogen
19 (presumably its H-form) can be oxidised, besides on cobalt pyridinoporphyrazine sites,
20 also on Au(111) sites, as indicated by peak at $E_p = 290 \text{ mV}$ with peak current $I_p = 0.220$
21 mA cm^{-2} (Fig. 4B, black curve), in agreement with Susteric et al. [45, 46]. Interestingly,
22 hydrogen oxidation at Au(111)/Co(I)Tmtppa electrode (peak at $E_p = 210 \text{ mV}$, Fig. 4B,
23 red curve) shows significant enhancement of hydrogen oxidation reaction compared to
24 both HOPG/Co(I)Tmtppa (Fig. 4A, red curve) and bare Au(111) electrode (Fig. 4B,

black curve) indicating strong catalytic synergistic effect [47] for hydrogen oxidation on Au(111)/Co(II)Tmtppa, apparently related to interaction of cobalt pyridinoporphyrazine with Au(111), reported for cobalt phthalocyanine molecules [48].

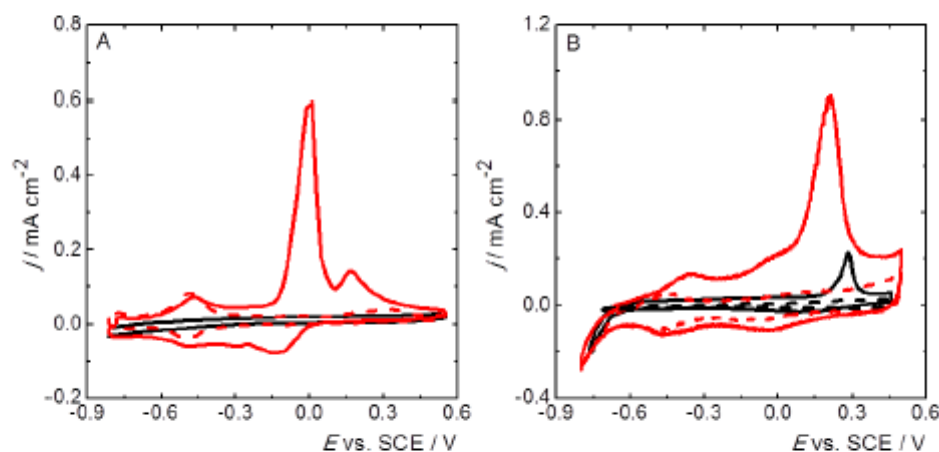


Fig. 4 Cyclic voltammograms of hydrogen oxidation at the basal plane HOPG (black curve) and the modified HOPG/Co(I)Tmtppa electrode (red curve) (A), the bare annealed Au(111) (black curve) and the modified Au(111)/Co(II)Tmtppa electrode (red curve) (B) recorded at scan rate 0.1 V s^{-1} in 0.1 mol dm^{-3} phosphate solution with 0.1 mol dm^{-3} KCl (pH 4.3) at a potential range from -0.8 to 0.5 V versus SCE. Hydrogen is generated by waiting at potential -0.8 V versus SCE for 60 min prior to sweeping to positive potentials. The dashed curves correspond to cyclic voltammetry of HOPG/Co(I)Tmtppa and Au(111)/Co(II)Tmtppa electrodes without hydrogen generating period

Oxidation of gaseous (molecular) hydrogen

Significantly different electrochemical behaviour of HOPG/Co(I)Tmtppa and Au(111)/Co(II)Tmtppa electrodes is observed in electrochemical oxidation of hydrogen-saturated aqueous electrolyte solution. In this experiment, gaseous hydrogen

1 was bubbled into solution without pre-generating hydrogen electrochemically by
2 waiting at negative potential described in the previous paragraph.

3 The HOPG/Co(I)Tmtppa electrode, in this case, does not show any significant
4 electrocatalytic activity to dissolved molecular hydrogen (Fig. 5A). This inactivity can
5 be explained by the absence of Co(I)-H_{ads} intermediate on HOPG/Co(I)Tmtppa
6 electrode.

7 The Au(111)/Co(II)Tmtppa electrode in aqueous electrolyte saturated by
8 gaseous (molecular) hydrogen shows an oxidation peak at $E_p = -250$ mV and peak
9 current $I_p = 50 \mu\text{A cm}^{-2}$ (Fig. 5B, red curve), compared to Ar-saturated solution (Fig.
10 5B, dashed black curve). The hydrogen oxidation peak is followed by gold sub-oxide
11 formation at about 250 mV.

12 When the potential sweep is reversed, anodic peak re-appears at about -310 mV,
13 which is a characteristic pattern of inhibition and re-activation of the electrocatalytic
14 oxidation reaction. Here Au suboxides formation apparently inhibits hydrogen
15 oxidation, while the reverse process - suboxide reduction - reactivate hydrogen
16 oxidation again (Fig. 5B). Susteric et al proposed the formation of gold hydrides Au(H₂)
17 and Au(H) and their subsequent oxidation to H⁺ [45], which agrees well with
18 deactivation upon gold (sub)oxides appearance. The growth of hydrogen oxidation
19 current can be linked to the increase of surface roughness with a number of
20 voltammetric cycles and formation of Au nanoparticles which are known to promote
21 several catalytic reactions [49].

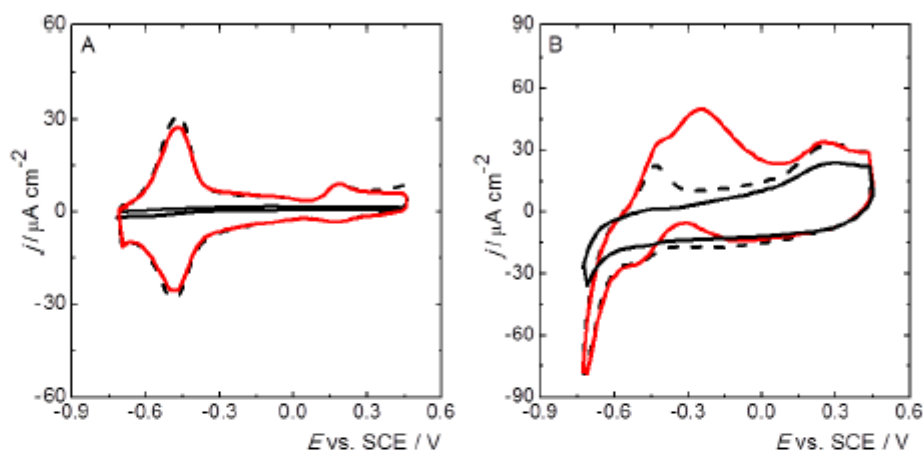


Fig. 5 Cyclic voltammograms of molecular hydrogen oxidation at the bare HOPG (black curve), the modified HOPG/Co(I)Tmtppa electrode (red curve) (A), the bare annealed Au(111) (black curve) and the modified Au(111)/Co(II)Tmtppa electrode (red curve) (B) at a potential range from -0.7 to 0.45 V versus SCE recorded at scan rate 0.1 V s⁻¹ in 0.1 mol dm⁻³ phosphate solution with 0.1 mol dm⁻³ KCl (pH 4.3) saturated by hydrogen (1.55 ppm). The dashed curves depict the modified HOPG/Co(I)Tmtppa and Au(111)/Co(II)Tmtppa electrodes in absence of hydrogen in solution

Potentiometric sensing application

Potentiometric (OCP) response of the HOPG/Co(I)Tmtppa and Au(111)/Co(II)Tmtppa electrode to hydrogen was examined. The potential of the CoTmtppa-modified electrode is given by the Nernst equation:

$$E = E_o + (RT/nF) \ln([Co(II)]/[Co(I)]) \quad (1)$$

where the ratio of [Co(II)]/[Co(I)] is dependent on the concentration of oxygen and reducing agent [50]. Figure 6 shows a very clear transient potential response of HOPG/Co(I)Tmtppa electrode to hydrogen and argon-saturated aqueous phosphate solution. Introduction of H₂ into solution causes electrode potential decreased to values

1 about 0 V, which correlates well with potential of Co(I)-hydrogen adduct [44] oxidation
2 observed on voltammetric curve, while exchange H₂ for Ar causes potential return to
3 positive values approaching 125 mV, which is close to the position of Co(I)/Co(II)
4 oxidation peak in voltammetry (Fig. 5A).

5 Considering that electrode potential is given by the equilibrium between reduced
6 and oxidised form Co(I)/Co(II), the hydrogen oxidation at the Co(II)Tmtppa surface
7 caused its reduction to Co(I)Tmtppa and due to the electrode potential shifted to more
8 negative values. As mentioned in our previous work [32], we cannot exclude the
9 presence of traces of oxygen axially coordinated on cobalt centre forming Co^{III}O₂⁻,
10 which can be responsible for hydrogen oxidation indicated by OCP change. The extent
11 of reaction and kinetics apparently does not exceed level detectable by voltammetry.
12 Typical potential-time curves for the response of the HOPG/Co(I)Tmtppa and
13 Au(111)/Co(II)Tmtppa electrodes to alternating argon and hydrogen injections
14 (hydrogen saturation 1.55 ppm [7]), in solutions of 0.1 mol dm⁻³ phosphate with 0.1 mol
15 dm⁻³ KCl (pH 4.3) are shown in Fig. 6. The potential response magnitude over 100 mV
16 is obtained for HOPG/Co(I)Tmtppa electrode with the response time below 90 s. It
17 should be noted, that combined bubbling and stirring solution and the cell geometry
18 cause slight variations of hydrogen concentration at the indicating electrode surface and
19 thus affects the reproducibility of its potential response.

20 At Au(111)/Co(II)Tmtppa electrode the potential response to hydrogen injection
21 showed smaller magnitude (about 25 mV) and slower response about 190 s, which can
22 be attributed to hydrogen dissolution in gold and its slow diffusion to bulk and back, in
23 agreement with ref. [45, 46].

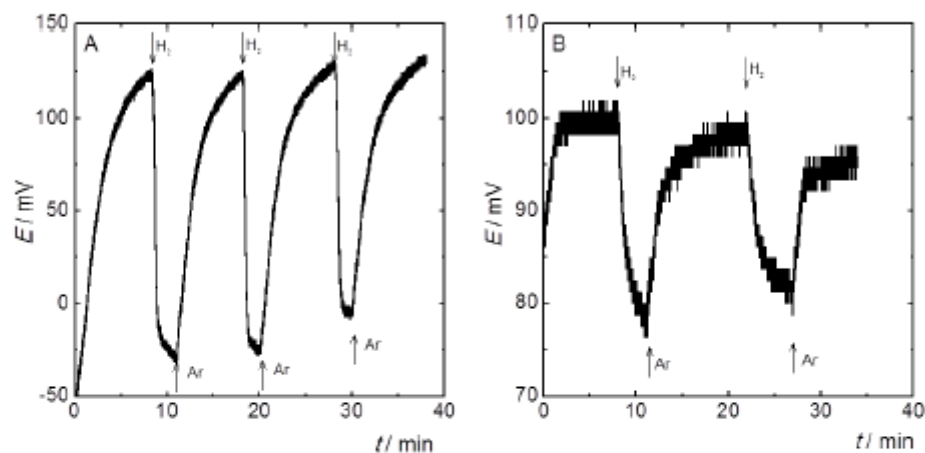


Fig. 6 The potential–time curve for HOPG/Co(I)Tmtppa (A) and Au(111)/Co(II)Tmtppa (B) modified electrodes to alternating injections of hydrogen and argon (marked as H₂↓ and Ar↑, respectively) in 0.1 mol dm⁻³ phosphate solution with 0.1 mol dm⁻³ KCl (pH 4.3)

Conclusions

The morphological and electrochemical characterization of substrate-supported cobalt pyridinoporphyrazine film as a mediator for hydrogen electrochemistry is presented. Significant electrocatalytic activity to oxidation of electrochemically produced hydrogen was found at both HOPG/CoTmtppa and Au/Cotmtppa electrodes, while at Au/Cotmtppa strong catalytic synergistic effect of Au and CoTmtppa was revealed. The results showed that pathways of both hydrogen evolution (HER) and oxidation (HOR) reactions were significantly influenced by electrode material serving as supporting substrates for deposition of CoTmtppa mediator. In addition, it was found, that the course of hydrogen oxidation reaction depends on hydrogen source: While the Au/CoTmtppa electrode catalysed both hydrogen electrochemically pre-generated at the

electrode and hydrogen supplied from an external source, HOPG/CoTmtppa electrode catalysed just electrochemically pre-generated hydrogen presumably due to co-evolution of its reactive atomic form. Electrocatalysis of molecular hydrogen on Au/CoTmtppa electrode is explained by catalytic synergy Au-CoTmtppa and the ability of bare Au catalytically oxidise molecular hydrogen as well, reportedly via its adduct (hydride).

However, the feasibility of catalysis of molecular hydrogen oxidation on HOPG/CoTmtppa electrode was proved still, by potentiometry, which showed the significant response of potential transient curves to (molecular) hydrogen injected into aqueous electrolyte from an external source. Repeated potential reversal, recorded upon alternation of hydrogen and argon supply, was presumably caused by the reaction of hydrogen adduct formed on pyridinoporphyrazine cobalt centre. The slow kinetics of the reaction is assumed to prevent its manifestation in voltammetry. It may, however, serve as prospective, cost-effective, detection of hydrogen appearance e.g. in electrolytic processes.

Experimental

The water-soluble powder $\text{Co(II)Tmtppa}(\text{CH}_3\text{SO}_4)_4$ was synthesized and purified by the group of Professor A. B. P. Lever from York University (Toronto, Canada) [21]. The $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, KCl (all p.a. purity, Merck), NaOH, 85% w/w H_3PO_4 (all p.a. purity, Lachema) were used as received without further purification. The phosphate solution (0.1 mol dm^{-3}) with KCl (0.1 mol dm^{-3}) was prepared in a usual way and adjusted by H_3PO_4 (0.1 mol dm^{-3}) and NaOH (0.1 mol dm^{-3}) on pH 4.3 (pH meter Jenway with combined glass electrode, type 924005, Jenway, UK). The $\text{Co(II)Tmtppa}(\text{CH}_3\text{SO}_4)_4$

1 stock solution (0.1 mmol dm^{-3}) was prepared by dissolving the exact amount in 0.1 mol
2 dm^{-3} phosphate solution (pH 4.3). All solutions were prepared using deionized water
3 from the Milli-Q system Gradient Millipore and stored at 5°C in dark. The gases used
4 in this work included argon and hydrogen were 6.0, 99.9999% purity (Messer,
5 Germany).

6 Highly oriented pyrolytic graphite (HOPG) $12 \times 12 \times 2 \text{ mm}$ (HOPG ZYB
7 Grade, Structure Probe Inc., USA) and gold substrate Au(111)-coated glass slides (Gold
8 arrandeeTM/Au(111) Germany) were used as electrode substrates.

10 Electrode preparation

11 Prior to substrate modification, the basal plane of the HOPG electrode was cleaned
12 using adhesive tape Scotch by removing several layers of the surface. The gold-coated
13 glass substrate was flame annealed to obtain Au(111) terraces.

14 The metallopyridinoporphyrazine modified electrodes, HOPG/Co(I)Tmtppa and
15 Au(111)/Co(II)Tmtppa, were prepared by drop casting of Co(II)Tmtppa (0.1 mmol dm^{-3}
16 3 , 30 mm^3) within 60 min under an argon atmosphere at room temperature.
17 Subsequently, the excess solution was removed from the surface and substrates were
18 rinsed with deionized water.

20 Instrumentation

21 The morphology of electrode substrates was examined by ex situ atomic force
22 microscopy (AFM) Multimode Nanoscope IIIa (Bruker, USA) in tapping mode with
23 silicon tip (OTESPA, 42 Nm^{-1} , 300 kHz , Bruker, USA) in the air. The AFM

1 topography was analyzed by commercial Nanoscope III Software version 5.12r5
2 (Bruker, USA).

3 Cyclic voltammetry (CV) and linear sweep voltammetry (LSV) were performed
4 using a three-electrode system controlled by the potentiostat/galvanostat Wenking
5 POS 2 (Bank Elektronik, Germany) with CPC-DA software (Bank Elektronik,
6 Germany) and computer-controlled potentiostat PAR 273A (Princeton Applied
7 Research Inc.) with PowerSuite 2.58 software, respectively. The saturated calomel
8 electrode (SCE), platinum wire and HOPG, Au(111), HOPG/Co(I)Tmtppa,
9 Au(111)/Co(II)Tmtppa served as a reference, counter and working electrodes. The
10 surface area (12.6 mm^2) of the working electrode was delimited by the elastic
11 fluoropolymeric sheet (Viton, DuPont Performance Elastomers, USA) that was the part
12 of the electrochemical cell. Potentiometric measurements were performed using a two-
13 electrode system controlled by the potentiostat/galvanostat Wenking POS 2 (Bank
14 Elektronik, Germany) with CPC-DA software (Bank Elektronik, Germany) comprising
15 HOPG/Co(I)Tmtppa or Au(111)/Co(II)Tmtppa electrodes and SCE such as the
16 indicator and reference one, respectively. All electrochemical experiments were carried
17 out in 0.1 mol dm^{-3} phosphate solution with 0.1 mol dm^{-3} KCl (pH 4.3) and
18 deoxygenated by argon or hydrogen at room temperature in electrochemical cell
19 developed in our laboratory [26]. All the potentials given here were relative to SCE.

20

21 **Acknowledgements** This work was financially supported by grant projects SVV260440
22 of Charles University.

23

24

1 References

- 2 1. Wang M, Chen L, Sun L (2012) *Energy Environ Sci* 5:6763
- 3 2. Sheng W, Zhuang Z, Gao M, Zheng J, Chen JG, Yan Y (2015) *Nat Commun* 6:5848
- 4 3. Hübert T, Boon-Brett L, Black G, Banach U (2011) *Sens Actuators B Chem* 157:329
- 5 4. Korotcenkov G, Han SD, Stetter JR (2009) *Chem Rev* 109:1402
- 6 5. Kucernak AR, Zalitis C (2016) *J Phys Chem C* 120:10721
- 7 6. Sheng W, Gasteiger HA, Shao-Horn Y (2010) *J Electrochem Soc* 157:B1529
- 8 7. Silvester DS, Ward KR, Aldous L, Hardacre C, Compton RG (2008) *J Electroanal Chem* 618:53
- 9 8. Crețu R, Kellenberger A, Vasilescu N (2013) *Int J Hydrogen Energy* 38:11685
- 10 9. Shao M (2011) *J Power Sources* 196:2433
- 11 10. Al-Odail FA, Anastasopoulos A, Hayden BE (2011) *Top Catal* 54:77
- 12 11. Zhao F, Zhang J, Abe T, Wöhrle D, Kaneko M (1999) *J Mol Catal A Chem* 145:245
- 13 12. Osmanbaş ÖA, Koca A, Kandaz M, Karaca F (2008) *Int J Hydrogen Energy* 33:3281
- 14 13. Koca A (2009) *Electrochem Commun* 11:838
- 15 14. Koca A (2009) *Int J Hydrogen Energy* 34:2107
- 16 15. Koca A, Özçesmeci M, Hamuryudan E (2010) *Electroanalysis* 22:1623
- 17 16. Koca A, Kalkan A, Bayır ZA (2011) *Electrochim Acta* 56:5513
- 18 17. Abbaspour A, Mirahmadi E (2011) *J Electroanal Chem* 652:32
- 19 18. Abbaspour A, Norouz-sarvestani F, Mirahmadi E (2012) *Electrochim Acta* 76:404
- 20 19. Maruyama J, Ioroi T, Siroma Z, Hasegawa T, Mineshige A (2013) *ChemCatChem* 5:130
- 21 20. Akyüz D, Dinçer H, Özkaya AR, Koca A (2015) *Int J Hydrogen Energy* 40:12973
- 22 21. Akyüz D, Keskin B, Şahintürk U, Koca A (2016) *Appl Catal B Environ* 188:217
- 23 22. Aydemir M, Akyüz D, Agopcan B, Şener MK, Albayrak FK, Sarıoğlu C, Koca A (2016) *Int J*
24 *Hydrogen Energy* 41:8209
- 25 23. Özçesmeci İ, Demir A, Akyüz D, Koca A, Gül A (2017) *Inorg Chim Acta* 466:591
- 26 24. Uchiyama S, Matsuura H, Yamawaki Y (2013) *Electrochim Acta* 88:251
- 27 25. Das RK, Wang Y, Vasilyeva SV, Donoghue E, Pucher I, Kamenov G, Cheng H-P, Rinzler AG (2014)
28 *ACS Nano* 8:8447
- 29 26. Yamazaki S (2018) *Coord Chem Rev* 373:148

- 1 27. Chen J, Zhang J, Tse Y-H, Janda P, Christendat D, Lever ABP (2006) *J Porphyr Phthalocyanines*
- 2 10:1238
- 3 28. Klusáčková M, Janda P, Tarábková H (2019) *Int J Hydrogen Energy* 44:11431
- 4 29. Churikov AV, Ivanishchev AV, Gamayunova IM, Ushakov AV (2011) *J Chem Eng Data* 56:3984
- 5 30. Churikov AV, Zapsis KV, Ivanishchev AV, Sychova VO (2011) *J Chem Eng Data* 56:2543
- 6 31. Suchorski Y, Kozlov SM, Bespalov I, Datler M, Vogel D, Budinska Z, Neyman KM, Rupprechter G
- 7 (2018) *Nat Mater* 17:519
- 8 32. Tarábek J, Klusáčková M, Janda P, Tarábková H, Rulišek L, Plšek J (2014) *J Phys Chem C* 118:4198
- 9 33. Tarábková H, Bastl Z, Janda P (2014) *Langmuir* 30:14522
- 10 34. Kolivoška V, Gál M, Hromadová M, Lachmanová Š, Tarábková H, Janda P, Pospíšil L, Morovská
- 11 Turoňová A (2012) *Colloids Surf B Biointerfaces* 94:213
- 12 35. Kolivoška V, Gál M, Hromadová M, Lachmanová Š, Pospíšil L (2011) *Biointerphases* 6:164
- 13 36. Wu Z, Zhang X, Zhang X, Li G, Sun J, Zhang Y, Li M, Hu J (2006) *Surf Interface Anal* 38:990
- 14 37. Klyushin AY, Rocha TCR, Hävecker M, Knop-Gericke A, Schlögl R (2014) *Phys Chem Chem Phys*
- 15 16:7881
- 16 38. Miller JT, Kropf AJ, Zha Y, Regalbuto JR, Delannoy L, Louis C, Bus E, van Bokhoven JA (2006) *J*
- 17 *Catal* 240:222
- 18 39. Burke LD, Nugent PF (1997) *Gold Bull* 30:43
- 19 40. Diaz-Morales O, Calle-Vallejo F, de Munck C, Koper MTM (2013) *Chem Sci* 4:2334
- 20 41. Trefalt G, Behrens SH, Borkovec M (2016) *Langmuir* 32:380
- 21 42. Li C, Mishchenko A, Wandlowski T (2012) In: Metzger RM (ed), *Charge Transport in Single*
- 22 *Molecular Junctions at the Solid/Liquid Interface*. Springer, Berlin, Heidelberg, p 121
- 23 43. Tominaka S (2011) *J Mater Chem* 21:9725
- 24 44. Li L-L, Gao T-F, Zhang R-Y, Zhang H (2014) *Chin Phys Lett* 31:097101
- 25 45. Sustersic MG, Almeida NV, Von Mengershausen AE, Esquenoni SM (2012) *Int J Hydrogen Energy*
- 26 37:14747
- 27 46. Sustersic MG, Almeida NV, Von Mengershausen AE (2010) *Int J Hydrogen Energy* 35:6063
- 28 47. Alencar WS, Crespilho FN, Martins MVA, Zucolotto V, Oliveira ON, Silva WC (2009) *Phys Chem*
- 29 *Chem Phys* 11:5086

- 1 48. Petraki F, Peisert H, Biswas I, Aygül U, Latteyer F, Vollmer A, Chassé T (2010) *J Phys Chem Lett*
- 2 1:3380
- 3 49. Zhu W, Michalsky R, Metin Ö, Lv H, Guo S, Wright J, Sun X, Peterson AA, Sun S (2013) *J Am*
- 4 *Chem Soc* 135:16833
- 5 50. Tse Y-H, Janda P, Lever ABP (1994) *Anal Chem* 66:384